

A  
M 742

На правах рукописи

**МОГНОВ ДМИТРИЙ МАРКОВИЧ**

**СИНТЕЗ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ С  
БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ**

**Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

**НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА**  
Уральского Госуниверситета  
г.Екатеринбург

Иркутск – 2002

Работа выполнена в Байкальском институте природопользования Сибирского  
отделения Российской Академии наук

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
В.В. Киреев

доктор химических наук, профессор  
А.К. Халиуллин

доктор химических наук, профессор  
Н.В. Бодоев

Ведущая организация: Институт элементоорганических со-  
единений РАН (г. Москва)

Защита состоится "13" мая в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационно-  
го совета Д212.074.06 по присуждению ученой степени доктора наук в Иркут-  
ском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермон-  
това, 126, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского  
государственного университета.

Отзывы на диссертацию высылать по адресу: 664003, г. Иркутск,  
ул. К. Маркса, 1, химический факультет ученому секретарю к.х.н., доц. Эдель-  
штейн О.А. и по E-mail: dmog@binm.baikal.net

Автореферат разослан "29" марта 2002 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

О.А. Эдельштейн

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В химии высокомолекулярных соединений на современном этапе ее развития одной из важнейших фундаментальных проблем является создание полимеров и материалов на их основе, способных сохранять на высоком уровне физико-механические, диэлектрические и другие эксплуатационные свойства при воздействии высоких и низких температур, различных агентов как кислого, так и основного характера и других деструктивных факторов. В связи с этим, задача всестороннего изучения влияния химического строения полимеров на их свойства, обеспечивающего возможность направленного синтеза полимеров с комплексом заданных свойств, является весьма своевременной и актуальной.

Важным моментом проблемы целенаправленного синтеза является наличие эффективных методов синтеза полимеров и реакционноспособных, доступных мономеров.

Наиболее тепло-, термо- и химстойкими из известных в настоящее время органических полимеров являются ароматические азотсодержащие полигетероарилены, непрекращающийся интерес к которым обусловлен широкими возможностями, открывающимися при формировании макромолекулярной цепи с ароматическими и гетероциклическими фрагментами.

В этом ряду ароматические полибензимидазолы (ПБИ) являются сравнительно новым, но чрезвычайно перспективным классом термостойких полимеров. Высокие тепло- и термостойкость, а также исключительная гидролитическая устойчивость ПБИ обусловила широкие возможности применения в различных областях новой техники.

Несмотря на комплекс ценных свойств, ароматические ПБИ характеризуются и существенными недостатками, в значительной мере присущими большинству полигетероариленов и других классов. К таким недостаткам следует отнести высокую температуру стеклования и ограниченную растворимость в органических растворителях. Нередко это делает невозможной эффективную переработку ПБИ современными промышленными методами.

В этом аспекте проблема модификации ароматических ПБИ путем синтеза полимерных структур, содержащих в макромолекулярной цепи различные гетероциклы, мостиковые группы, боковые арильные и алкильные заместители остается актуальной. Это направление основывается на предположении, что при определенном соотношении различных по своей химической природе карбо- и гетероциклов возможно сочетание таких, зачастую трудно совместимых качеств, как высокие эксплуатационные показатели и доступность переработки в изделия.

Другим, не менее важным направлением при синтезе термостойких полимеров является создание сравнительно доступных, растворимых и низкоплав-

ких олигомерных продуктов с активными реакционными центрами, которые в процессе их переработки в изделия способны к образованию сшитых, трехмерных структур с хорошими термическими и механическими показателями.

**Цель работы.** Основная цель настоящего исследования заключалась в синтезе полигетероариленов, содержащих в макромолекулярной цепи бензимидазольные, нафтоиленбензимидазольные и имидные циклы на основе мономеров, способных в процессе циклополиконденсации образовывать различные фрагменты полимера, а также мономеров, содержащих заранее сформированные циклы реакцией поликонденсации и миграционной сополимеризации.

Имея ввиду, что описанные в литературе методы синтеза базируются на использовании дорогих, труднодоступных и зачастую токсичных соединений, таких как *бис-о-фенилендиамины*, представлялось необходимым найти пути синтеза ПБИ реакцией окислительной циклодегидратации полиамидинов, синтезированных на основе имидоилхлоридов моно-, дикарбоновых кислот и ароматических диаминов. Весьма важной представлялась и разработка простых и технологичных способов синтеза реактопластов, содержащих активные реакционные центры, и способных в процессе переработки образовывать сшитые трехмерные структуры.

**Научная новизна.** Выполнен сравнительный анализ термической стабильности различных азотсодержащих гетероциклов, моделирующих элементарное звено полимера. Показано, что практическую термостойкость этих соединений следует оценивать по температуре выделения газообразных продуктов, отвечающих за распад циклов.

Разработан метод синтеза полигетероариленов на основе полифункциональных мономеров, способных в процессе цикло-поликонденсации образовывать бензимидазольные и нафтоиленбенз-имидазольные фрагменты макромолекулярной цепи.

Разработан метод синтеза полибензимидазолимидов на основе соединений, содержащих заранее сформированные циклы реакцией поликонденсации и миграционной сополимеризации.

Впервые осуществлен синтез *N-фенилзамещенных полибензимидазолов* поликонденсацией *бис*-(фенилимидоилхлоридов) с ароматическими диаминами окислительной дегидроциклизацией образующихся полиамидинов.

Разработан метод синтеза полибисмалеимидов реакцией миграционной сополимеризации *бис*-имидов ненасыщенных кислот с ароматическими диаминами. Полученные олигомеры растворимы в органических растворителях и способны в процессе переработки в изделия современными промышленными методами образовывать сшитые, трехмерные продукты с хорошими эксплуатационными показателями.

Низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидрида итаконовой кислоты с диаминами получены ненасыщенные полиамиды и полиамидобензимидазолы.

Впервые синтезирован ряд новых мономеров (ди- и трикарбоновые кислоты, *бис*-бензимидазолы, имидоилхлориды), промежуточные соединения для их синтеза и соединения моделирующие элементарное звено полимеров.

**Практическая значимость работы.** Выявлены теоретические экспериментальные закономерности процессов синтеза полигетероариленов, содержащих различные гетероциклические фрагменты макромолекулярной цепи, представляющих собой базу для дальнейшего углубления и развития материаловедения, практики применения полимеров, содержащих карбо- и гетероциклы.

Найдены условия и методы синтеза ряда новых мономеров (ароматические три- и дикарбоновые кислоты, *бис*-бензимидазолы, *бис*-фенилимидоилхлориды и др.) и полимеров на их основе реакцией поликонденсации и миграционной сополимеризации.

Установлено, что полигетероарилены, содержащие различные гетероциклы отличается повышенной растворимостью, более низкая температура стеклования в сравнении с соответствующими гомополимерами, что обеспечивает их переработку в пленочные и пресс-материалы, способные к длительной эксплуатации при повышенных температурах.

Разработан принципиально новый метод синтеза *N*-фенилзамещенных полибензимидазолов, отличающихся хорошей растворимостью в органических растворителях и значительным интервалом между температурой разложения и стеклования, что обеспечивает эффективную переработку этих полимеров в изделия.

Производство термостойких реактопластов на основе производных поликарбоновых кислот было внедрено на КНПО "КАРБОЛИТ" с объемом производства 15 т/г.

Низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидрида итаконовой кислоты с диаминами получены ненасыщенные полиамиды и полибензимидазоламидамы, способные в процессе термической переработки образовывать сшитые трехмерные продукты с высокой термостойкостью и хорошими механическими показателями.

Впервые синтезирован ряд новых мономеров ди- и трикарбоновые кислоты, *бис*-бензимидазолы, имидоилхлориды), а также промежуточных соединений для их синтеза, и модельных соединений (всего более 15 соединений).

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всесоюзной научно-технической конференции "Хладостойкость полимерных материалов" (Якутск, 1974), IV Республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям (Северодонецк, 1976), Всесоюзной конференции "Свойства и применение полимерных материалов при низких темпера-

турах (Якутск, 1977), Международном симпозиуме по макромолекулярной химии (Ташкент, 1978), VII-XI Международных микросимпозиумах по поликонденсации (Лодзь, 1979, Алма-Ата, 1981, Будапешт, 1983; Солнечный берег, 1985, 1987), XXII Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям (Алма-Ата, 1985), XVI Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Красноярск, 1987), Всесоюзной конференции "Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров" (Зеленоград, 1988), 36<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Macromolecules (Seoul, 1996), Научно-практическая конференция "Химия в интересах устойчивого развития" (Иркутск, 1998), 3-я Всероссийская научно-практическая конференция "Современные технологии в машиностроении" (Пенза 2000), VI конференция "аналитика Сибири и Дальнего Востока" (Новосибирск 2000), Международная научно-практическая конференция "Энергосберегающие и природоохранные технологии на Байкале" (Улан-Удэ, 2001), XI сессия Российского акустического общества (Москва, 2001), VIII международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Иваново 2001), Second International Symposium on Polyimides and other High Temperature Polymers: Synthesis? Characterization and Application (New Ark, 2001).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 49 статей в отечественных и зарубежных изданиях, получено 41 авторских свидетельств и 3 патента, представлено 20 докладов на конференциях различного уровня.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, насчитывающего 300 ссылок, списка сокращений и приложения. Работа изложена на 309 страницах машинописного текста с 53 таблицами и 68 рисунками.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР СО РАН "Синтез и исследования разнотеленных полигетероариленов" (№ гос.регистрации 71.071.225), при поддержке грантов РФФИ 01-06-8392 и Минобразования РФ (код проекта 02.06.012).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Глава 1. Современные тенденции в области органических термостойких полимеров (литературный обзор)

В этой главе обобщены и систематизированы литературные данные по синтезу термостойких полимеров, содержащих карбо- и гетероциклы в макромолекулярной цепи.

## Глава 2. Обсуждение результатов

### 2.1. Сравнительный анализ термической стабильности азотсодержащих гетероциклических соединений

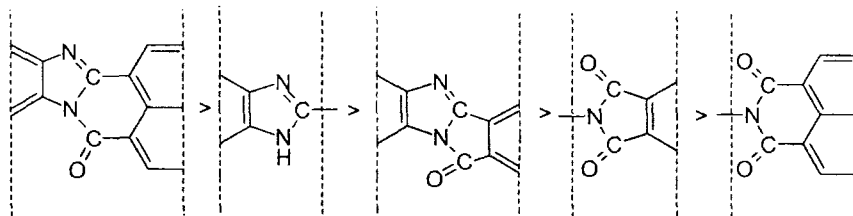
Установление взаимосвязи между строением и свойствами полимеров – важнейшая проблема химии ВМС, значительное место в которой занимает исследование зависимости термостойкости полимеров от их химического строения. Однако, в большинстве случаев приходится иметь дело с полимерами, содержащими аномальные, т.е. дефектные звенья различного рода в результате чего исследование термической устойчивости как функции строения полимеров чрезвычайно осложняется.

В связи с этим возникает необходимость изучения термической стабильности соединений, способных моделировать звенья и фрагменты макромолекулярной цепи, для оценки потенциальной термостойкости различных полимерных структур.

В качестве объектов исследования методом пиролитической газовой хроматографии были выбраны соединения, представляющие наибольший практический и теоретический интерес как модели звеньев высокотермостойких полимеров.

В ряду исследованных соединений (таблица 1) наиболее термостойким является 1,2-бензоилбензимидазол. Остальные модельные соединения разлагаются с выделением водорода при 380–440°C. Сравнительно низкая температура выделения водорода у большинства исследованных структур связана с подвижностью атома водорода бензимидазольной группы и  $\alpha$ -водорода нафталинового ядра. Кроме того, при пиролизе N-фенилфталимида и N-фенилнафталимида выделяется значительное количество  $\text{CO}_2$ , по-видимому, вследствие изомеризации имидной группы в изоимидную, с распадом последней.

Однако выделение водорода при деструкции модельных соединений непосредственно может и не влиять на термическую устойчивость главных связей в цепях полимеров, хотя и служит, вероятно, инициирующим фактором при термическом разложении циклов. Практическую термостойкость следует оценивать по наличию газообразных продуктов, отвечающих за распад циклов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , углеводороды), при этом исследуемые гетероциклы можно расположить в следующий ряд:



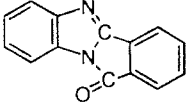
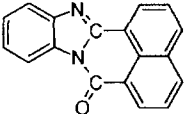
Результаты сравнительной оценки термостойкости исследованных гетероциклических соединений позволяют наметить некоторые возможные пути модификации полибензимидазолов, такие как введение в макромолекулярную цепь высокотермостойких фрагментов (1,2-нафтоиленбензимидазольных), синтез N-фенилзамещенных полибензимидазолов, либо использование реакционной способности бензимидазольного цикла. Это позволит не только повысить термостойкость сополимеров, но и может обеспечить лучшую растворимость и более низкую температуру стеклования, обеспечивая таким образом возможность их переработки в изделие.

**Таблица 1. Температура разложения соединений моделирующих звенья и отдельные фрагменты термостойких полимеров**

Название соединения	Формула соединения	Тр, К	П <sub>1</sub>	Тр, К	П <sub>2</sub>	П <sub>3</sub>
1	2	3	4	5	6	7
2-Фенилбензимидазол		400	H <sub>2</sub>	550	NH <sub>3</sub> HCN	CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
N-Фенилфталимид		380	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	390 550	CO <sub>2</sub> CO	CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
N-Фенилнафталимид		390	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	380 550	CO <sub>2</sub> CO	CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>



Продолжение таблицы 1

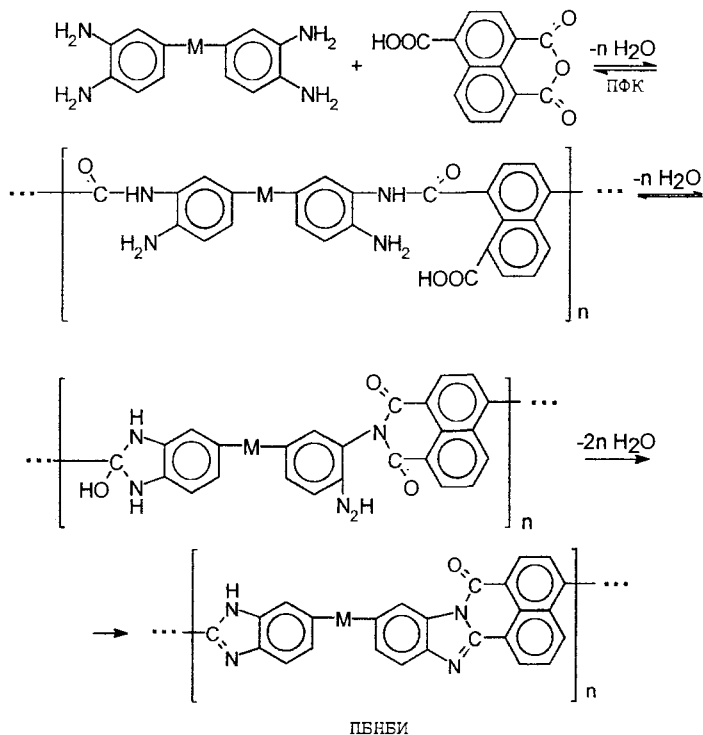
1	2	3	4	5	6	7
1,2-Бензоилбен- бензимидазол		490	CO H <sub>2</sub>	490	CO	-
1,2- Нафтоилбен- бензимидазол		490	H <sub>2</sub>	600	CO	CH <sub>4</sub>

Примечание:  $T_p$  - температура начала разложения;  
 $P_1$  - продукт деструкции, определяющий  $T_p$ ;  
 $T_{pc}$  - предполагаемая температура распада цикла;  
 $P_2, P_3$  - продукт деструкции, определяющий  $T_{pc}$

## 2.2. Синтез сополимеров на основе полифункциональных мономеров, способных в процессе циклополиконденсации образовывать различные гетероциклические фрагменты

Одним из перспективных методов синтеза гетероциклических сополимеров является использование мономеров, способных в процессе синтеза образовывать различные гетероциклические фрагменты макромолекулярной цепи. Подобными мономерами могут быть различные трикарбоновые кислоты, две карбонильные группы которых образуют внутримолекулярный циклический ангидрид, вследствие чего практическая функциональность подобных соединений равна 2. В процессе реакции с *бис-о*-фенилендиаминами возможно формирование линейного гетероциклического сополимера, содержащего бензимидазольный и нафтоилбензимидазольный фрагменты. При этом очень важным является подбор условий синтеза, обеспечивающих участие в реакции полимерообразования обеих функциональных групп. Полное завершение реакции - как карбоксильных, так и ангидридных групп достигается созданием системы, обеспечивающих как последовательное, так и параллельное включение этих групп в реакции с *бис-о*-фенилендиаминами. В этом случае возможность применения хлорформильных производных трикарбоновых кислот при классическом двухстадийном синтезе полигетероариленов трудно реализовать, так как реакционная способность функциональных групп подобного мономера значительно отличается. Необходимость повышения температуры синтеза для обеспечения реакции ангидридных групп с нуклеофилами необратимо приведет к побочным реакциям хлорангидридных групп с аминогруппами в *о*-положении и

в цепи образующихся полиаминоамидокислот. С этих позиций понятен интерес к синтезу в полифосфорной кислоте (ПФК), несмотря на серьезные негативные моменты этого процесса. В этом случае ПФК, являясь донором протонов, и как следствие, повышает реакционную способность карбоксильной группы. Являясь эффективным дегидратирующим агентом ПФК создает благоприятные условия для интрамолекулярной циклизации. Реакция трикарбоновых кислот с бис-*o*-фенилендиаминами протекает следующим образом:



В качестве бис-*o*-фенилендиаминов были использованы 3,3'-диаминобензидин [ДАБ], 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан (ТАДМ) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид (ТАДО). 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфон (ТАДС).

Основные закономерности процесса образования полибензимидазолонафтоиленбензимидазола (ПБНБИ) в растворе ПФК были изучены на примере взаимодействия наиболее доступного 4-карбоксихнафталенового ангидрида (НТК) и ТАДО. Было выяснено влияние на молекулярную массу (приведенная вязкость раствора) ПБНБИ следующих факторов: температуры и продолжительности

сти синтеза, концентрации и соотношения исходных реагентов, а также свойств самой ПФК.

Было установлено, что температура – один из наиболее существенных факторов, определяющих молекулярную массу ПБНБИ (таблица 2). Повышение температуры приводит к повышению молекулярной массы, однако при температурах выше 200°C происходит значительное снижение растворимости образующегося полимера, что, по-видимому, связано с ростом роли побочных реакций, приводящих к межмолекулярному сшиванию макромолекул, так как полимер лишь частично растворим в концентрированной  $H_2SO_4$ .

**Таблица 2. Влияние температуры синтеза на  $\eta_{пр}$  ПБНБИ**

Температура, °C	Продолжительность реакции, час.	Концентрация исходных реагентов <sup>а)</sup> , моль/литр	Содержание $P_2O_5$ в ПФК, %	$\eta_{пр.}^{(б)}$ в $H_2SO_4$ , дл/г.
180	12	0,25	85	0,21
200	12	0,25	85	0,51
220	12	0,25	85	0,36 <sup>в)</sup>

а - концентрация реагентов в ПФК

б - концентрация полимера - 0,5 г/дл, 20°

в - полимер растворим частично, вязкость приведена для растворимой части

Существенное увеличение молекулярной массы ПБНБИ наблюдается в течение первых 12-15 часов (рис. 1, график 1), последующее нагревание лишь незначительно повышает  $\eta_{пр}$ . Реакция полимерообразования при синтезе ПБНБИ протекает последовательно через стадии образования промежуточных структур, содержащих амидные, имидные, гидроксibenзимидазолиновые фрагменты, с последующей циклодегидратацией. На первых этапах процесс полимерообразования, очевидно, является равновесным и подчиняется закономерности характерной для равновесной поликонденсации. Об этом свидетельствует, в частности зависимость  $\eta_{пр}$  от соотношения исходных реагентов. Отклонение от стехиометрического соотношения вызывает обычное для равновесной поликонденсации прекращение роста цепи.

Значительное влияние на молекулярную массу ПБНБИ оказывает общая концентрация реагента в ПФК. Установлено, что зависимость  $\eta_{пр}$  полимера от концентрации исходных мономеров (рис. 1, график 2) описывается кривой с максимумом в интервале 0,20–0,25 моль/литр. Дальнейшее повышение концентрации приводит к снижению молекулярной массы полимера, очевидно, из-за

нарушения эквимолекулярного соотношения, вследствие худшей растворимости НТК в ПФК.

Большое влияние на молекулярную массу ПБНБИ оказывает концентрация  $P_2O_5$  в ПФК (рис. 1, график 3). По своему строению ПФК является полидисперсным высокомолекулярным соединением со степенью полимеризации от 1 до 10 и содержит как кислотные, так и ангидридные группы.

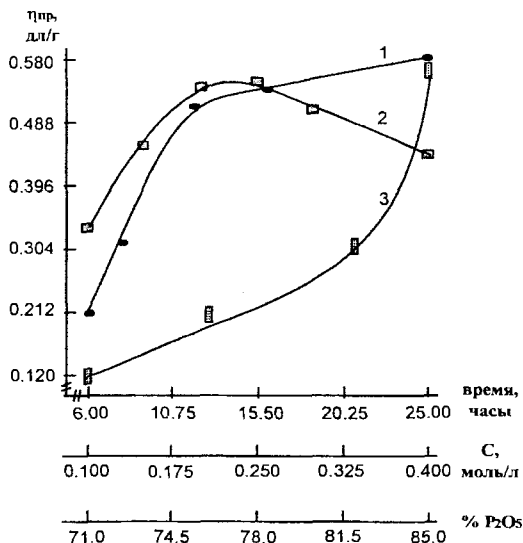


Рис. 1. Зависимости  $\eta_{пр}$  ПБНБИ от продолжительности реакции (1), концентрации мономеров (2) и содержания  $P_2O_5$  в ПФК (3). (Температура 250°C).

Последние связывают образующуюся в результате реакции воду, так согласно механизма гидролиза, предложенного Ван-Везером, разрыв связей Р-О-Р идет исключительно на концах цепей. По этой причине повышение содержания  $P_2O_5$  в ПФК до 85% способствует образованию более высокомолекулярных продуктов (рис.2).

При более высоком содержании  $P_2O_5$  в смеси полифосфорных кислот содержатся также циклические соединения, находящиеся в твердом состоянии, что приводит к резкому возрастанию вязкости ПФК и затрудняет последующие выделения полимера из реакционного раствора.

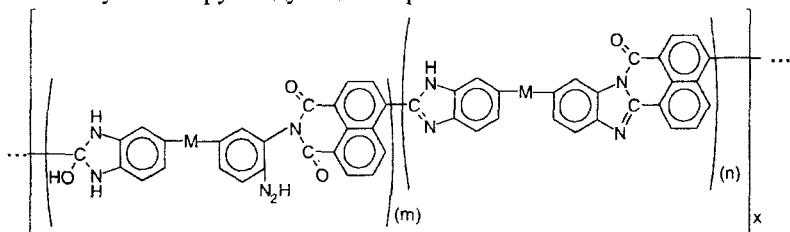
Данные элементного анализа и ИК-спектра полимеров и модельных соединений показывают, что характеристическим для нафтоилбензимидазольного цикла является поглощение при  $1690-1700\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям СО группы шестичленного лактамного цикла, и при  $1360\text{ см}^{-1}$  для третичного атома азота. Поглощение при  $1550-1580\text{ см}^{-1}$ , характерное для сопряженной связи  $>C=N$  - в цикле, может быть отнесено, как для бензимидазольного, так и для нафтоилбензимидазольного фрагмента полимерной цепи. Поглощение при  $1780\text{ см}^{-1}$  и  $1380\text{ см}^{-1}$ , соответствует колебаниям

связей  $C=O$  в имидном цикле. Процесс полимерообразования контролировался по изменению интенсивности этих полос и исчезновению полосы поглощения карбоксильных групп ( $1714\text{ см}^{-1}$ ).

Было установлено, что в спектре полимера, полученного при  $200^\circ\text{C}$  и продолжительности синтеза 12 часов, наблюдается слабая полоса поглощения при  $1780\text{ см}^{-1}$  ( $C=O$  имидных циклов) и при  $1050\text{ см}^{-1}$ , характерная для деформационных колебаний гидроксильной группы, находящейся при третичном атоме углерода, соответствующая гидроксibenзимидазолиновой структуре.

Наличие поглощения имидных циклов и отсутствие поглощения карбоксильных групп свидетельствует о том, что, при переходе от амидокислоты возможность образования карбоксibenзимидазола исключена. В процессе полициклоконденсации элементный состав продуктов реакции переходит от состава соответствующего полигидроксиаминоимиду к ПБНБИ.

Таким образом, образующийся полимер имеет состав, соответствующий разноразветвленному полимеру следующего строения:



На первом этапе полимерообразования  $n \leq m$ , к концу реакции  $n > m$ . Практически очевидно, что  $n \neq 0$  и  $m \neq 0$  на любом этапе превращения.

Этот факт косвенно подтверждает данные пиролизической газовой хроматографии ПБНБИ полученного на основе ДАБ и НТК (рис.2). Так при температурах  $> 300^\circ\text{C}$  наблюдается выделение воды, что можно объяснить углублением процесса полициклоконденсации. При более высоких температурах ( $500^\circ\text{C}$ ) не исключена возможность образования воды в результате глубокого распада гетероциклов. При  $450^\circ\text{C}$  и выше наблюдается выделение водорода, что может быть связано с наличием атомов водорода не только в бензимидазольном, но и аминокимидном и гидроксibenзимидазолиновом фрагментах макромолекулярной цепи.

Распад лестничных фрагментов сополимера начинается при  $550^\circ\text{C}$  и сопровождается выделением  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4$ .

При использовании операций синтеза, в значительной мере сходных с условиями получения ПБИ, и применении в качестве исходного соединения 4-карбфеноксинафталяевого ангидрида (КФНА) и различных бис-о-фенилендиаминов ПБНБИ были получены методом поликонденсации в расплаве.

В процессе изучения реакции полимерообразования в расплаве было установлено, что оптимальная температура синтеза составляет 290-320°C.

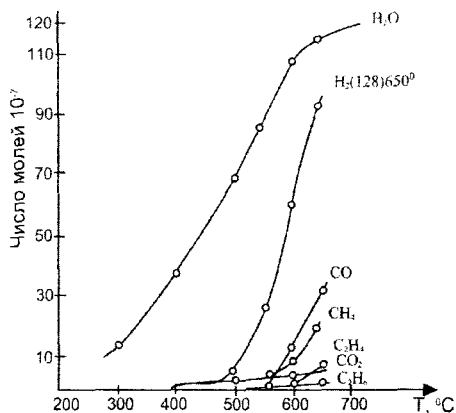


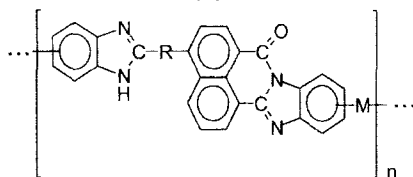
Рис.2. Летучие продукты, выделяющиеся при пиролизе ПБНБИ

Повышение температуры выше 320° приводит к образованию ограниченно растворимых продуктов, а синтез при температурах ниже 250° осложнен из-за высокой температуры плавления КФНА (245-246°C). Следует отметить, что несмотря на относительно меньшие значения  $\eta_{пр}$  ПБНБИ, полученных при 250 и 270°C, данные элементного анализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют о значительно более полном завершении процессов циклизации уже при 250°C, тогда как ИК-спектры ПБНБИ, полученных в растворе ПФК при 180°C указывают на неполное завершение процесса циклизации.

Сравнительный анализ свойств ПБНБИ, полученных на основе бис-о-фенилендиаминов и различных ароматических и гетероароматических трикарбоновых кислот (табл.3) свидетельствует, что полученные полимеры отличаются высокой термостойкостью, разлагаются на воздухе при температурах выше 450°C, растворяется в концентрированных  $H_2SO_4$  и  $HCOOH$  (на основе ТАДО) и при нагревании частично в N-МП. ПБНБИ устойчивы к гидролизу, в разбавленной  $H_2SO_4$  и в 10 и 30% - ных щелочных растворах полимеры не растворимы даже при значительном нагревании (10 часов) при 100°C. При этом практически не наблюдается снижение  $\eta_{пр}$  полимеров и потерь массы.

Дополнительное введение в макромолекулярную цепь ПБНБИ мостиковых групп (-O-,  $-SO_2-$ ) и 1(*n*-фенилен)-5-фенил- $\Delta^2$ -пиразолиновых фрагментов приводит к улучшению растворимости полимеров и снижению температуры стеклования за счет незначительного ухудшения их термостойкости.

Таблица 3. Свойства ПБНБИ на основе ароматических тетрааминов и производных ароматических и гетероароматических трикарбоновых кислот



№ п/п	К	М	Метод получения	$\eta_{\text{пр.}}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ дл/г	Темп. начала разлож. °С	Коксовый остаток %
1	2	3	4	5	6	7
1	-	-	ПФК	0,66	540	38±2 (800°)
2	-	-O-	ПФК	0,40	520	22±2 (-«-)
3	-	-	ТФ	0,22	500	10±2 (-«-)
4	-	-O-	ТФ	0,50	540	85±2 (-«-)
5	-SO <sub>2</sub> -	-O-	ПФК	1,10	450	-
6	-O-	-O-	ПФК	0,85	430	-
7.		-	ПФК	0,41	415	40±2 (600°)
8	-«-	-O-	ПФК	0,52	415	20±2 (-«-)
9.		-	-"	0,99	460	30±2 (-«-)
10	-«-	-O-	-"	1,97	430	30±2 (-«-)
11	-«-	-SO <sub>2</sub> -	-"	1,43	430	65±2 (-«-)
12	-«-	-CH <sub>2</sub> -	-"	1,46	420	20±2 (-«-)

Примечание: ПФК – синтез в растворе ПФК, ТФ – синтез в расплаве

ПБНБИ на основе 4-[1-(4-карбоксифенил)-5-фенил-пиразолил-3]-нафталевого ангидрида хорошо растворимы в ПФК, концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCOOH}$ , трикрезоле, смеси фенола с тетрагидроэтаном, амидных растворителях, содержащих 5% масс.  $\text{LiCl}$ , обладают высокой молекулярной массой и хорошей термостойкостью.

Большинство ПБНБИ, содержащие мостиковые группы и гетероциклические фрагменты обладают хорошими пленкообразующими свойствами, высокой прочностью и эластичностью ( $\sigma_p = 152,0$  МПа,  $\epsilon_p = 37,0\%$ ).

Физико-механические свойства пресс-материалов на основе ПБНБИ с наполнителем (графит), приведены ниже:

- разрушающее напряжение при растяжении, МПа	22 – 27
- удельная ударная вязкость, КДж/см <sup>2</sup>	12 – 14
- твердость по Бринеллю, кгс/мм <sup>2</sup>	36 – 37
- микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>	38 – 40

ПБНБИ обладают стабильным коэффициентом трения 0,5-0,6 и хорошей сопротивляемостью истирающим усилиям.

### **2.3. Синтез сополимеров на основе соединений, содержащих заранее сформированные гетероциклы**

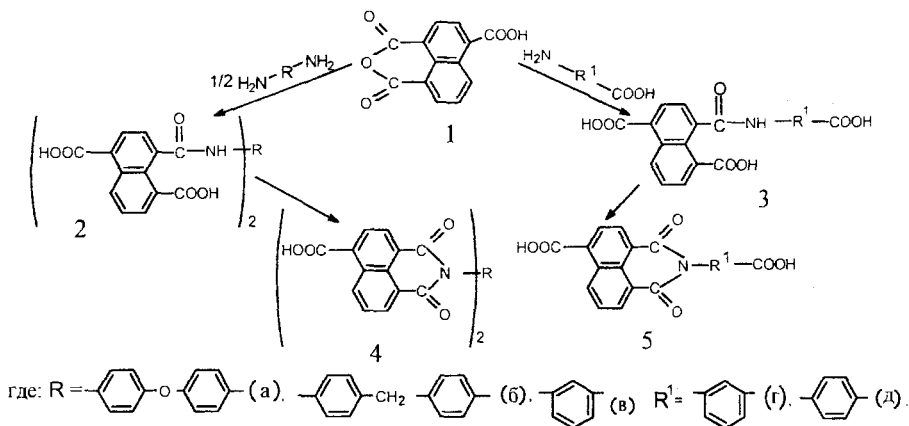
#### **2.3.1. Синтез полибензимидазолимидов методом поликонденсации**

Широко распространенным методом получения сополимеров, содержащих в макромолекулярной цепи различные гетероциклы, является использование мономеров, содержащих “фрагменты” будущей макромолекулы. В литературе достаточно широко освещались вопросы синтеза полибензимидазолимидов (ПБИИ) на основе ароматических диаминов, содержащих заранее сформированные бензимидазольные циклы, тогда как сведения о применении дикарбоновых кислот, с пятичленными имидными циклами, способных в процессе поликонденсации с *бис-о*-фенилендиаминами образовывать ПБИИ, ограничены и совершенно отсутствуют данные, относящиеся к использованию мономеров, содержащих шестичленные имидные циклы.

Учитывая лучшую гидролитическую и термическую стабильность шестичленных имидных циклов можно ожидать, что использование в качестве исходных веществ при синтезе ПБИИ дикарбоновых кислот, содержащих шестичленные имидные циклы, может привести к соответствующему улучшению эксплуатационных показателей ПБИИ.

Для этой цели были получены имидодикарбоновые кислоты, схему синтеза которых можно представить в следующем виде:





Применение КНА (1) предполагает не только более легкое, по сравнению с тримеллитовым ангидридом, замыкание шестичленного имидного цикла при циклизации амидокислот (2 и 3), но и значительно более низкую реакционную способность в реакциях с нуклеофилами. Последнее обстоятельство связано как с более высокими электронодонорными свойствами нафталинового ядра, так и с увеличением стабильности шестичленного ангидридного цикла, у которого не напряжены валентные углы при карбонильной группе и, естественно, изменена гибридизация рассматриваемых связей. В этом случае обычно наблюдается более низкая частота валентного карбонильного поглощения, обусловленная шестичленным имидным циклом ( $\nu_{\text{CO}}$  шестичленного цикла  $1690\text{--}1710\text{ см}^{-1}$ , пятичленного  $1740\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ ). Так как уменьшение порядка связи группировки  $\text{C}=\text{O}$  приводит к уменьшению частоты валентного колебания  $\nu(\text{CO})$ , можно предположить обратное - чем ниже частота валентного колебания карбонильной группы, тем меньше положительный заряд на этом углеродном атоме.

Амидокислоты (3а-3в) получены нагреванием диаминов и КНА в среде органических растворителей при температуре  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  с добавлением  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Проведение реакции при более низких температурах приводит к снижению выхода образующихся продуктов, что хорошо согласуется с вышеприведенными предположениями. Ацилирование аминокислот при синтезе амидокислот (3 г, д) происходит в более жестких условиях ( $100\text{--}110^\circ\text{C}$ ), а выход образующихся соединений значительно меньше. Последнее обстоятельство определяется не только низкой реакционной способностью шестичленного ангидридного цикла в реакциях с нуклеофильными агентами, но и меньшей основностью аминокислот, обусловленной индуктивным и мезомерным взаимодействием между заместителем и реагирующей группой.

В то же время циклизацию амидокислот (1, 2) проводили нагреванием при сравнительно низких температурах (120-130°C) в исходном растворителе с добавлением 25% масс. уксусного ангидрида.

Полученные имидодикарбоновые кислоты представляют собой светло-крашенные, мелкокристаллические порошки с высокой температурой плавления, растворимые в амидных растворителях (таблица 4).

Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, неводного потенциометрического титрования, ИК и ПМР спектроскопии.

Как видно из данных таблицы 5 синтезированные дикарбоновые кислоты отличаются слабыми кислотными свойствами, причем значения их термодинамических констант диссоциации различаются незначительно.

**Таблица 4. Свойства имидодикарбоновых кислот**

№	Кислота	Выход, %	Тпл*, °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			ММ* *
				С	Н	N		С	Н	N	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	4а	81	395	69,94	3,09	4,12	$C_{38}H_{20}N_2O_9$	70,37	3,11	4,32	<u>639,2</u> 648,6
2	4б	85	330	72,25	3,09	4,17	$C_{39}H_{22}N_8O_8$	72,44	3,43	4,33	<u>660,0</u> 646,6
3	4в	76	390	68,94	2,83	4,99	$C_{32}H_{16}N_2O_8$	69,06	2,89	5,03	<u>545,9</u> 556,5
4	5г	58	350	6,50	3,08	3,91	$C_{20}H_{11}NO_6$	66,48	3,06	3,87	<u>361,3</u> 360,5
5	5д	43	390	66,46	3,16	3,84	$C_{20}H_{11}NO_6$	66,48	3,06	3,87	<u>361,8</u> 360,5

Строение имидодикарбоновых кислот в соответствии со схемой.

\* по данным ДТА

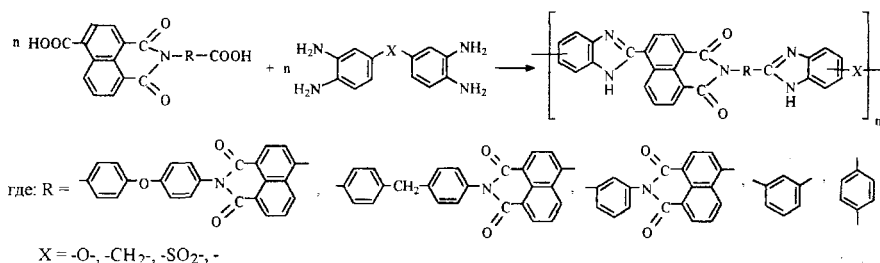
\*\*В числителе - найдено потенциометрическим методом,  
в знаменателе - вычислено.

Высокая температура плавления кислот, приводящая к их разложению при поликонденсации в расплаве, сравнительно низкие значения термодинамических констант диссоциации полученных имидодикарбоновых кислот, указывающие на их, очевидно, низкую электрофильную реакционную способность, определяют необходимость проведения синтеза полимеров поликонденсаций кислот с нуклеофильными реагентами в растворе ПФК.

Таблица 5 Кислотные свойства дикарбоновых кислот

Кислота	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	ΔpK
ОБИК	10,66	11,84	1,18
МБИК	11,85	12,69	0,84
ФБИК	12,10	12,93	0,83
n-ФИТК	11,10	11,59	0,49

При использовании в качестве нуклеофильных реагентов ряда бис-о-фенилендиаминов получены ПБИИ в соответствии со схемой:



Синтез ПБИИ осуществляли в инертной атмосфере (аргон) при 160-200°C в растворе 116% ПФК (содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85%). В таблице 5 приведены результаты изучения некоторых закономерностей этого высокотемпературного синтеза. При повышении температуры, продолжительности реакции и концентрации мономеров образуются полимеры с более высокой приведенной вязкостью. Однако при 200°C и выше, и одновременном увеличении продолжительности реакции и концентрации исходных реагентов значительно снижается растворимость образующихся ПБИИ, что, по-видимому, связано с увеличением доли побочных реакций, приводящих к сшиванию макромолекул.

Таблица 6. Условия поликонденсации в ПФК и η<sub>пр</sub> ПБИ

[M]*, моль/литр	Условия проведения реакции		η <sub>пр.</sub> 10 м <sup>3</sup> /кг	
	Т, °С	Время, час	в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	в HCOOH
0,1	200	6	н.р.**	н.р.
0,1	180	6	0,74	1,60
0,3	160	6	0,13	0,44
0,3	180	6	0,91	1,80
0,3	180	10	н.р.	н.р.
0,1	160	10	0,28	0,70

\* Общая концентрация мономеров в ПФК.

\*\* Н.Р. - нерастворим.

Строение синтезированных ПБИИ было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах полимеров наблюдается поглощение при 1710, 1780 и 1370  $\text{см}^{-1}$ , соответствующее валентным колебаниям СО-шестичленного имидного цикла. Характерным для бензимидазольного фрагмента является также поглощение при 1640  $\text{см}^{-1}$ , соответствующее деформационным колебаниям имидазольных циклов. Об образовании бензимидазольных структур свидетельствует также отсутствие поглощения в области 3500-3400  $\text{см}^{-1}$  первичных ароматических аминов, а также исчезновение широкой полосы валентного колебания ОН карбоновых кислот при 3400-2500  $\text{см}^{-1}$ , присутствующей в спектрах исходных кислот.

Полученные полимеры представляют собой черные порошки, их растворы в кислотах имеют интенсивную красную окраску, что, по-видимому, указывает на полиэлектролитный эффект. ПБИИ растворимы при комнатной температуре в концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCOOH}$  и частично растворимы при нагревании в амидных растворителях и ДМСО.

ПБИИ отличаются высокой термостойкостью, что подтверждается данными ДТГА (рис.4). Как и следовало ожидать наличие мостиковых групп в макроцепи приводит к снижению термостойкости, причем наименее устойчив к термоокислительной деструкции полимер, содержащий метиленовые группы. Термостойкость полимеров в инертной атмосфере (гелий) значительно выше, чем на воздухе.

Согласно данным изотермического ТГА (рис.4), выполненного на воздухе в течение 6 часов, полимеры обнаруживают лишь незначительные (до 4-6%) потери массы. При повышении температуры испытания до 360°C термостойкость ПБИИ несколько снижается достигая 10-12% массы. В условиях изотермического испытания еще рельефнее проявляется снижение термостойкости полимеров с мостиковыми группами

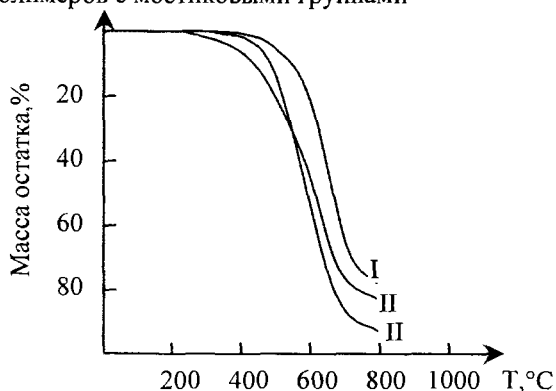


Рис.3. ДТГА ПБИИ на основе ДАБ и дикарбоновых кислот 1-3 (табл.4).

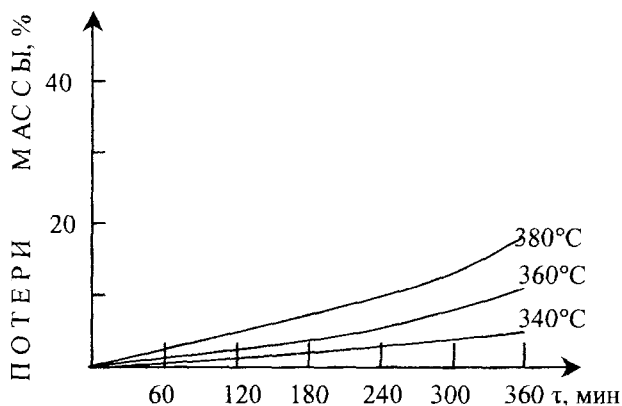


Рис.4. Изотермический ТГА полимеров на основе ДАБ и кислоты I (табл.4).

С целью определения оптимального режима переработки ПБИИ методом прямого прессования были сняты термомеханические кривые ПБИИ на плоскостном пластометре при нагрузке 2,5 МПа. Анализ кривых растекания свидетельствует о том, что материал практически не деформируется до 270°C. Это обуславливает необходимость переработки ПБИИ в температурном интервале 250-280°C. Прессование выполняли в разъемных пресс-формах при 260-280°C и удельном давлении 50-75 МПа. Выдержка образца в пресс-форме составляла 5-10 мин. на 1 мм толщины изделия.

**Таблица 7. Свойства пресс-изделий на основе ПБИИ, полученных поликонденсацией в растворе ПФК**

№	Свойства	Показатели
1	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	60-65
2	Относительное удлинение при разрыве, %	4-5
3	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	55-65
4	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	90
5	Удельная ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	10-12
6	Твердость по Бринеллю, МПа	300-400
7	Диэлектрическая проницаемость, (при 293К, 1 МГц)	3,0-3,3
8	Тангенс угла диэлектрических потерь (при 293К, 1 МГц)	1,210 <sup>-3</sup> -2,010 <sup>-3</sup>
9	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 <sup>15</sup>

Полученные пресс-изделия (табл. 7) отличает высокая прочность, твердость, хорошие диэлектрические свойства.

### 2.3.2. Синтез полибензимидазолимидов методом миграционной сополимеризации

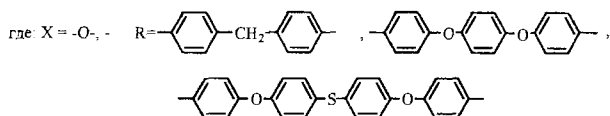
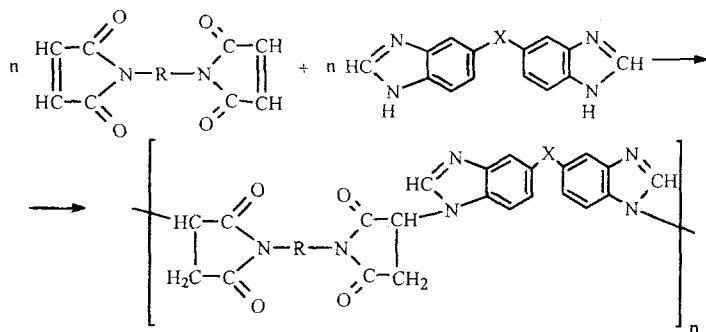
Несомненные достоинства синтеза полимеров в ПФК сочетаются с рядом существенных негативных моментов этого метода. С этих позиций значительный интерес представляет применение непредельных дикарбоновых кислот или их производных в качестве мономеров для синтеза термостойких полимеров. При этом значительное распространение получил метод синтеза на основе *бис*-имидов ненасыщенных кислот, прежде всего таких, как *бис*-малеимиды. Наиболее изученными в этом ряду являются полиаспарагинимиды, получаемые взаимодействием  $N,N'$ -*бис*-малеимидов с алифатическими и ароматическими диаминами, на основе которых налажено промышленное производство.

Учитывая большую практическую ценность таких полимеров представлялось целесообразным не только расширить круг используемых мономеров, что, в принципе, позволит установить более общие закономерности процесса миграционной сополимеризации, но и улучшить эксплуатационные показатели получаемых полимеров, путем введения бензимидазольных фрагментов в их структуру.

Особенностью строения имидов малеинового ангидрида является наличие карбонильной группы, сопряженной с двойной углерод-углеродной связью и являющейся сильным акцептором электронов. Это обстоятельство приводит к тому, что связь  $C=C$  в малеимидах дезактивируется в реакциях электрофильного присоединения. Для нее возможны реакции нуклеофильного присоединения.

С этих позиций представляет интерес возможность нуклеофильного присоединения по кратной связи производных малеинового ангидрида вторичных ароматических диаминов, таких как *бис*-бензимидазолы. Подобные гетероциклические структуры характеризуются высокими значениями энергии резонанса, большими значениями энергии связи между атомами, что должно обеспечить высокие эксплуатационные показатели полимеров. С другой стороны, бензимидазол является более сильным основанием, чем такой гетероцикл как пиррол при присоединении протона (для бензимидазола  $pK_a = 5,53$ , для пиррола  $pK_a = 0,27$ ) и более сильной кислотой, ( $pK_a = 13,2$ , для пиррола  $pK_a = 16,5$ ).

Синтез ПБИИ был осуществлен при 110-120°C в среде ДМФ, при эквимолекулярном соотношении мономеров, согласно схеме:



Оптимальные результаты при получении высокомолекулярных ПБИИ были достигнуты при катализе бензойной кислотой. Применение муравьиной или уксусной кислот ограничено сравнительно низкими температурами кипения этих кислот, а в присутствии сильных кислот, таких как трихлоруксусная, наблюдается сильное гелеобразование (вплоть до 96%). Это, по-видимому, можно объяснить способностью имидазольного цикла образовывать соли с сильными кислотами, что приводит к нарушению стехиометрического соотношения исходных мономеров, блокированию катализатора, и как следствие, к преимущественному протеканию конкурирующей реакции гомополимеризации, что подтверждает возможность анионной полимеризации по кратной электрофильной связи малеимидов в полярных средах.

Полученные ПБИИ представляют собой светлоокрашенные продукты, растворимые при комнатной температуре в амидных растворителях, концентрированных органических и минеральных кислотах. Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

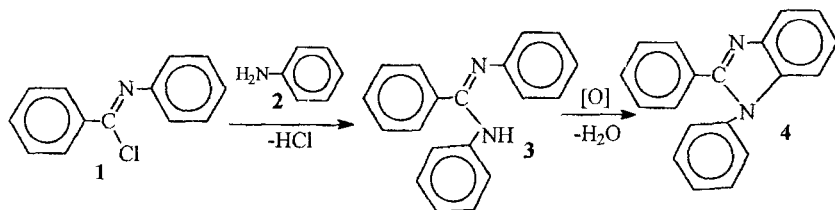
Согласно данным ДТГА ПБИИ устойчивы при нагревании на воздухе до 300°C, что сравнимо с термостойкостью алифатических ПБИ. Полимеры размягчаются в интервале 200-260°C. Характерной особенностью полученных ПБИИ является их способность переходить в вязкотекучее состояние при температурах значительно более низких, чем температура начала термического разложения. Кроме достаточно высоких рабочих температур, материалы на основе синтезированных полимеров характеризуются высокими эксплуатационными показателями. Свойства пресс-материалов, полученных прямым прессованием не наполненных ПБИИ 1 при температуре 200-220°C и удельном давлении 40-50 МПа показаны в табл.8.

**Таблица 8. Свойства пресс-изделий на основе ПБИИ, полученных миграционной сополимеризацией в растворе органических растворителей**

№	Свойства	ПБИИ	Полиимид ПМ-69-F5 (прессование 380-420°C)
1	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	70-80	80-90
2	Относительное удлинение при разрыве, %	3-5	7-9
3	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	100-110	120
4	Удельная ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	4,5-7,5	5,4
5	Диэлектрическая проницаемость, 293 К, 1 МГц	3,2	3,4
6	Тангенс угла диэлектрических потерь, 293 К, 1 МГц	$4 \cdot 10^{-3}$ - $6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
7	Удельное объемное электрическое сопротивление Ом·см	$0,60 \cdot 10^{15}$ - $0,78 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$ - $4,4 \cdot 10^{16}$

#### 2.4. Синтез N-фенилзамещенных полибензимидазолов на основе ароматических диаминов и имидоилхлоридов моно- и дикарбоновых кислот

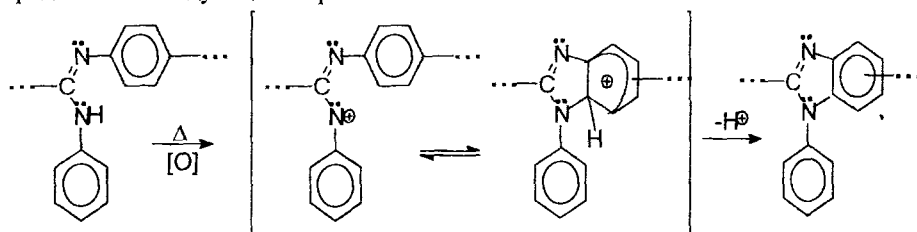
Наиболее распространенным методом оценки принципиальной возможности реализации процессов полимерообразования является изучение реакций монофункциональных соединений, моделирующих процесс образования элементарного звена полимера. В этой связи была исследована реакция конденсации N-фенилбензимидоилхлорида (1) с анилином (2) и последующая окислительная дегидроциклизация N,N'-дифенилзамещенного амидина (3) в 1,2-дифенилбензимидазол (4):



Циклизацию N,N'-дифенилбензамидина (3) проводили с использованием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в ДМФ. Реакционная смесь при 60-80°C кратковременно приобретает розовую окраску ( $\lambda_{\text{макс}} = 635, 410 \text{ нм}$ ), что, вероятно, свидетельствует об образовании промежуточных нитрениевых катионов. Механизм циклизации можно



представить следующим образом:

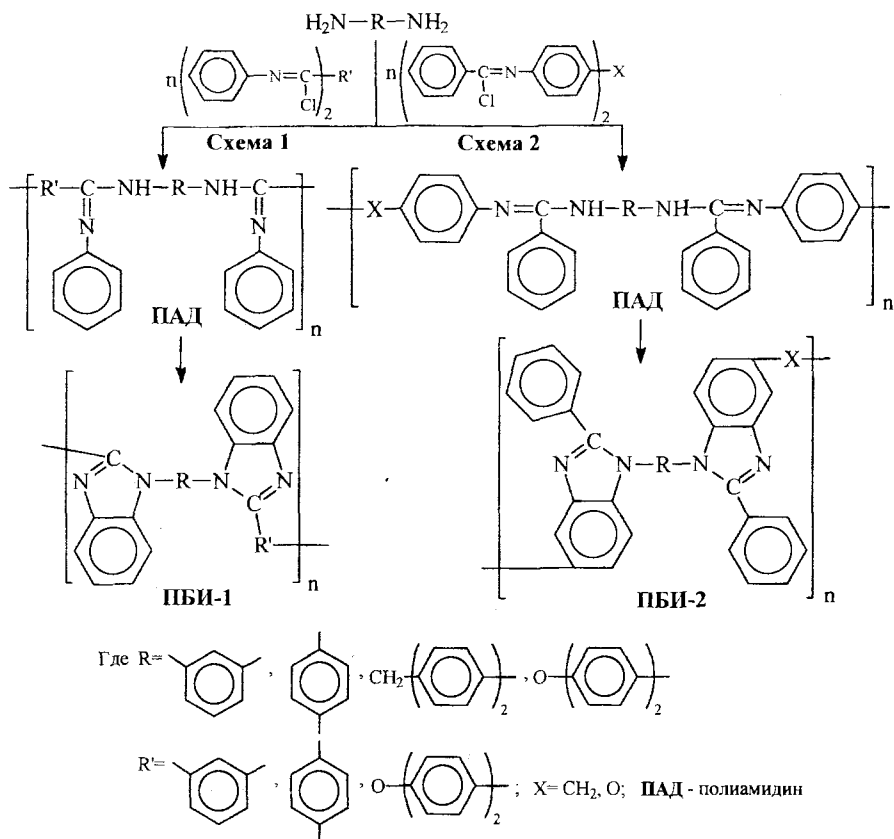


Полученные соединения 3 и 4 были идентифицированы методами элементного анализа, ИК, ПМР и ЯМР<sup>13</sup>С спектроскопии (таблица 9).

**Таблица 9. Результаты спектроскопии соединений моделирующих полимерообразования N-фенилзамещенных ПБИ**

Спектроскопия	Соединение	
	(N,N'-дифенилбенз-амидин)	(1,2-дифенилбенз-имидазол)
ИК ( $\nu$ , см <sup>-1</sup> )	NH-гр. - 3200-3400 (вал.) C=N - 1565-1570 (деф.) (ацикл.) - 1635-1650 (вал.) C - N - 1350-1310 (вал.)	NH-гр. – отсутствуют – отсутствуют C=N (цикл.) 1625 вал. Бигетероцикл 750
ПМР ( $\delta$ , м.д.)	протоны ароматических ядер, мультиплет с центром 7,35, протоны NH-гр. в области 9-9,4	протоны ароматических ядер, мультиплет с центром 7,25, сигналы протонов NH-гр. отсутствуют
ЯМР <sup>13</sup> С ( $\delta$ , м.д.)	резонансные линии в области 124 – 166, хим.сдвиг амидинового атома С в области 165,4; хим.сдвиг С ядер фенильного радикала ат. N эквивалентны и совпадают по резонансной частоте	резонансные линии располагаются в области 118 – 165, резонансные линии в области 118-119 (образования О-дизамещенного ароматического ядра)

Результаты, полученные при изучении модельных реакций послужили основой при разработке принципиально нового способа получения ПБИ, заключающегося во взаимодействии имидоилхлорида моно-дикарбоновых кислот с диаминами с последующей окислительной дегидроциклизацией образующихся полиамидинов:



Зависимость приведенной вязкости и выхода ПБИ от температуры и продолжительности синтеза изучали на примере взаимодействия ТАДО с N,N'-дифенилизофталимидохлоридом (схема 1) и 4,4'-окса-бис-(N-фенилбензимидахлоридом) (схема 2) при эквимольном соотношении реагентов. Несмотря на различие в строении имидохлоридов, основные закономерности реакций аналогичны. Наибольшие значения выхода (>90%) и вязкости (~0,90-0,95 дл/г) полимеров, полученных в обоих случаях достигнуты при эквимолекулярном соотношении реагентов.

Для всех исследованных полимеров (табл....) приведенная вязкость быстро возрастает в первые 3-5 часов. В дальнейшем рост вязкости замедляется и при увеличении продолжительности (свыше 8 часов) и температуры (выше 130°C) повышения молекулярной массы не наблюдалось. С учетом экспериментальных условий, полимеры с наибольшей  $\eta_{\text{пр}}$  образуются при исходной кон-

центрации мономеров 0,20-0,30 моль/л.

Циклизацию N-ПАД в N-ПБИ проводили в реакционном растворе с применением окислителей ( $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), при  $80^\circ\text{C}$  в течение 3 часов, а также изотермическим нагреванием пленок ПАД на воздухе при  $260\text{--}300^\circ\text{C}$  в течение 4 часов.

В ИК области спектра характеристические частоты поглощения N-ПБИ, полученных по схемам 1 и 2 идентичны, однако в спектрах N-ПБИ (схема 2) зарегистрированы неплоские деформационные колебания монозамещенного бензола.

В ПМР спектрах N-ПБИ не фиксируются сигналы протонов NH групп в области 9-10 м.д., характерные для N-ПАД, сигналы ароматических протонов дают мультиплет в области слабого поля 7,20 – 7,22 м.д.

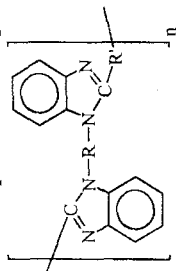
В ЯМР $^{13}\text{C}$  спектрах резонансная область для N-ПАД в области 166-123 м.д. и для N-ПБИ 165-118 м.д.

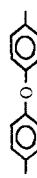










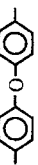
По результатам термомеханических исследований температура пластической деформации полученных полимеров находится в пределах  $240\text{--}390^\circ\text{C}$ . Этот интервал соответствует ранее установленному интервалу теплостойкости известных N-замещенных ПБИ, однако верхний предел теплостойкости ниже, чем у незамещенных ПБИ. При этом температура начала пластической деформации ПБИ, содержащих мостиковые кислородные и метиленовые группы, не превышает  $300^\circ\text{C}$ .

Анализ результатов ТГА синтезированных N-ПБИ свидетельствует, что наиболее стойкими к термической и термоокислительной деструкции являются полимеры, содержащие только ароматические фрагменты, температура начала разложения которых на воздухе и инертной атмосфере составляет  $425\text{--}480^\circ\text{C}$  и  $450\text{--}520^\circ\text{C}$ , соответственно, при скорости нагревания  $5^\circ/\text{мин}$ .

Достаточно большой интервал между показателями теплостойкости и термостойкости открывает широкие возможности переработки синтезированных N-ПБИ в изделия. Так, компрессионные материалы (без наполнителя), полученные прямым прессованием при  $260\text{--}290^\circ\text{C}$  и удельном давлении 75 МПа, характеризуются высокими показателями физико-механических свойств (табл. 10). Полученные N-ПБИ, содержащие "мостиковые" группы ( $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ) хорошо растворимы в высокополярных органических растворителях.

Таблица 10. Характеристики N-ПБИ синтезированных поликонденсацией ароматических диаминов с N-фенилмидонлхлоридами дикарбоновых кислот



№	R	R'	Выход, %	$\eta_{\text{пр.}},^*$ дл/г	[ $\eta$ ]*	Элементный состав						
						Вычислено, %			Брутто- формула	Найдено, %		
						C	H	N		C	H	N
1.			99	0,93	0,40	80,65	4,23	11,75	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O	80,50	4,35	11,50
2.			97	0,90	0,38	83,52	4,67	11,80	C <sub>33</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	83,15	4,70	11,72
3.			91	-	-	81,23	4,19	14,57	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	81,20	4,21	14,53
4.			95	0,61	0,26	81,23	4,19	14,57	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	81,13	4,22	14,51
5.			94	-	-	81,23	4,19	14,57	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	81,15	4,28	14,15
6.			96	0,49	0,21	80,65	4,23	11,75	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O	80,51	4,29	11,68

\* в ДМА

**Таблица 11. Термические и физико-механические свойства *Н-ПБИ* на основе ароматических диаминов и *Н-фенилимидоилхлоридов* дикарбоновых кислот**

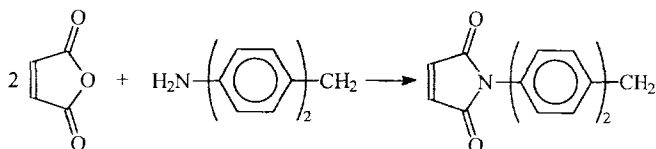
Полимер, №	Температура размягчения*, °С	Температура начала разложения**, °С		Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Удельная ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа.
		на воздухе	в аргоне				
1	270	450	490	60-75	3-4	10,3-11,5	400-460
2	285	425	450	65-75	-	10,5-11,5	400-450
3	335	480	525	-	-	-	-
4	300	450	485	50-63	3-4	5,4-6,0	520-540
5	315	480	520	-	-	-	-
6	265	445	480	-	-	-	-

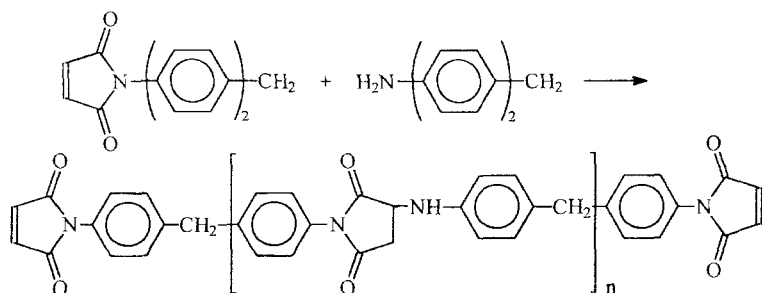
\*Температура 5%-ной деформации ПБИ. \*\*Температура 5%-ной потери массы.  
*Н* – номер соответствует номеру в таблице

## 2.5. Термостойкие реактопласты на основе полибисмаленимидной смолы

Как было отмечено в литературном обзоре, одним из возможных направлений решения проблем переработки полигетероарилена является использование низкомолекулярных олигомеров с активными реакционными центрами, способных в процессе термической обработки образовывать сшитые трехмерные продукты с высокой термостойкостью и хорошей эксплуатационными показателями.

В этом отношении интерес могут представлять ненасыщенные реактопласты, получаемые миграционной сополимеризацией *N,N,4,4'-бис-дифенилметан-бис-малеимида* (ДФМБИ) с 4,4'-диаминодифенилметаном (ДА ДФМ):





Выбор оптимального мольного соотношения ДФМБИ : ДАДФМ во многом определяет термостойкость, теплостойкость и позволяет уменьшить долю конкурирующей реакции гомополимеризации. Установлено, что степень завершенности реакции (по содержанию первичных аминогрупп) носит экстремальный характер с максимумом при содержании диаминa 0,4-0,5 мол. на 1 моль ДФМБА.

В качестве параметров оптимизации при синтезе термостойких реактопластов (ОАМИ) выбраны текучесть материала и температура плавления. Как и следовало ожидать, увеличение температуры и продолжительности синтеза ухудшают текучесть и растворимость, увеличивают молекулярную массу и температуру плавления олигомера. Дальнейшую наработку олигомера выполняли в шнековом экструдере с температурой рабочих зон 150-155°C и 145-150°C. Продолжительность синтеза регулировалась временем пребывания в рабочих зонах и составляла 15 мин.

Механические и электрические свойства материала (без наполнителя), полученного литьевым прессованием (температура формы 250°C, удельное давление 70,0 МПа, время выдержки под давлением 15 мин., дополнительная термообработка при 200°C в течение 12-15 часов), приведены в таблице 12.

С целью повышения стойкости к динамическим нагрузкам и герметичности при испытании сжатым воздухом, была разработана технология получения композиционного материала на основе ОАМИ.

В качестве наполнителя был выбран стеклопорошок, для которого разность поверхности натяжения связующего и наполнителя минимальна. Лучшие результаты (гомогенность, меньшее прилипание и затекание) были достигнуты при мокром смешении (суспензия наполнителя – раствор связующего) и дополнительном аппретировании наполнителя винилсодержащим силаном (А-172), который наносился из раствора ацетона на отоженный наполнитель. Для улучшения литьевых свойств пресс-порошка в состав композиции вводили незначительное количество смазывающего вещества (стеарат кальция).

Результаты испытания пресс-материала на аппретированном стеклонеполнителе показали, что материал отличается высокой гомогенностью в процессе прессования, не затекает в зазоры арматуры, изделие свободно извлекается из пресс-формы, отличается низкой пористостью и хорошими физико-механическими показателями (табл.13) в сравнении с Э6-014-30 (ГОСТ 5689-73 и АГ-4В (ГОСТ 10437-75).

**Таблица 12 Механические и электрические свойства материала**

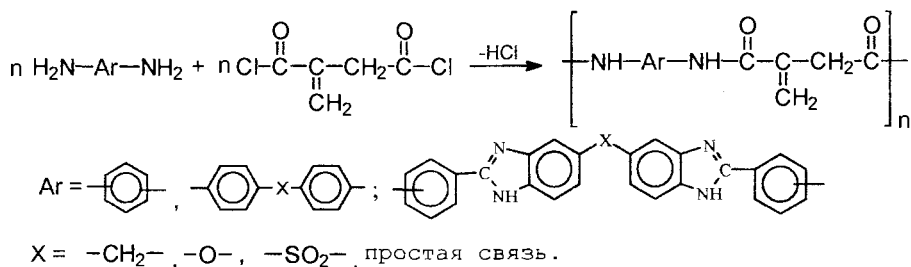
Свойства	Показатели
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,3
Водопоглощение, %	2,2
Горючесть	Мало горюч
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	50,0 – 60,0
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	130,0
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	200,0
Ударная вязкость по Изоду (с надрезом), кДж/см <sup>2</sup>	1,5
Электрическая прочность, кВ/мм	25,0
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом.см	10 <sup>16</sup>
tg δ (1 МГц)	1,7·10 <sup>-2</sup>

**Таблица 13. Свойства композиционного пресс-материала**

Режим прессования			Герметичность МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа				Удельная ударная вязкость кДж/м <sup>2</sup>	Электрическая Прочность, кВ/мм
Давление МПа	Т., °С	время выдержки		20°С	200°С	250°С	300°С		
70	230	20	16.0	155	135	90	75	22	18
70	250	20	21.0	160	130	100	80	20	19
70	250	30	21.0	155	135	95	75	20	18
70	240	15	20.0	180	175	150	145	25	29
Пресс-материал Э6-014-30									
60	165	10	20	83.8	75.0	31.2	13.8	-	-
Пресс-материал АГ-4В									
70	165	10	0.7	80.0	-	17.6	4.1	-	-

## 2.6. Синтез термостойких ненасыщенных полиамидов и полиамидобензимидазолов

Синтез термореактивных полиамидов (ПИА) и полибензимидазолимидов (ПАБИ) выделяется среди других рассмотренных схем синтеза тем, что позволяет преодолеть трудности при переработке линейных полигетероариленов, при этом сохраняются преимущества, отмеченные для полимеров этого класса. Основное внимание было уделено полимерам, получаемым поликонденсацией дихлорангидрида итаконовой кислоты (ДХАИК) с ароматическими диаминами по следующей схеме:



Было найдено (и подтверждено опытами с использованием модельных соединений), что вероятность изомеризации производных итаконовой кислоты в производные цитраконовой кислоты мала.

Исследование влияния условий поликонденсации показало, что лучшие результаты (приведенная вязкость 0,3-0,9 дл/г) были достигнуты в растворе N-МП при температурах ниже  $-20^\circ\text{C}$ , 1,5-3,0%-ном мольном избытке ДХИК, в присутствии незначительных количеств акцептора хлороводорода — пиридина.

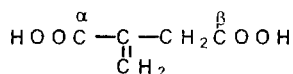
Полученные полимеры представляют собой мелкодисперсные порошки желто-коричневого цвета, растворимые при комнатной температуре в амидных растворителях, концентрированных муравьиной, серной, хлор- и фторуксусных кислотах, ДМСО и сульфолане. Однако, как и многие известные алифатические и ароматические полиамиды они не растворяются в таких распространенных органических растворителях, как этанол, ацетон, ксилол и т.п. Относительно лучшей растворимостью обладают полимеры с мостиковыми ( $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ) и 1,3-фениленовыми группировками макромолекулы.

Строение подтверждается данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, ПМР, ЯМР $^{13}\text{C}$ -спектрами, данными определения содержания двойных связей. В ИК-спектрах наблюдается поглощение амид I и амид II при 1640-1650, 1510-1530  $\text{cm}^{-1}$ , а также полоса поглощения характерная для валентных колебаний ненасыщенной углерод-углеродной связи при 3050-3100  $\text{cm}^{-1}$ . Спектр ПМР полимеров отличается от спектра модельных соединений большей шириной линий наблюдаемых сигналов, из-за которых тонкая структура мульт-



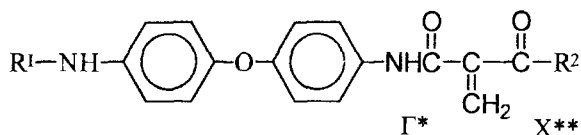
типлетов не проявляется в полной мере, но положения уширенных сигналов в спектре полимера соответствуют положению сигналов в спектре модельного соединения. Отсутствующий в спектре модельного соединения сигнал 9,9 м.д. соответствует сигналу протона карбоксильной группы.

Строение и микроструктура модельного соединения исследована с помощью спектроскопии ЯМР<sup>13</sup>C (табл. 14). В спектре наблюдаются сигналы, характерные для фрагментов итаконовой кислоты. Химические сдвиги рассчитаны исходя из дифенилоксида и инкрементов заместителей NHCOPh, NHCOMe, без учета передачи влияния заместителей через мостиковую группу. Установлено, что вклад изомеров X-X и X-Г (X- хвост, Г – голова) выше, чем вклад изомеров Г-X и Г-Г, что, по-видимому, объясняется тем, что карбоксильная группа, связанная с метиленовой более активна в реакции поликонденсации:



где:  $K_{\beta}=1,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_{\alpha}=3,56 \cdot 10^{-6}$ .

**Таблица 14. Отнесение сигналов ЯМР<sup>13</sup>C в спектре модельного соединения**



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Химические сдвиги сигналов атомов углерода, м.д.					
		C(1'), C(1)	C(2'), C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
O	HN	134,62	117,0	153,93 Г-X	168,4 (в)	139,5 (г)	166,07 (с)
		134,02	117,63	153,71 Г-Г			
		133,02 (г)	118,57	152,80 X-X			
			119,89	152,80 X-X			
			120,89	152,58 X-Г			
			121,73 (h)	(d)			
H	HN	148,8	-	-	-	-	-
		141,17 (e)					
CO	OH	-	-	-	-	-	173,92 (a)

Г - голова

X - хвост

Линейные ПИА и ПАБИ имеют низкие значения температуры размягчения. Пластическая деформация ПИА начинается в интервале температур (140-230°C) снижаясь при введении мостиковых групп в полимерную цепь.

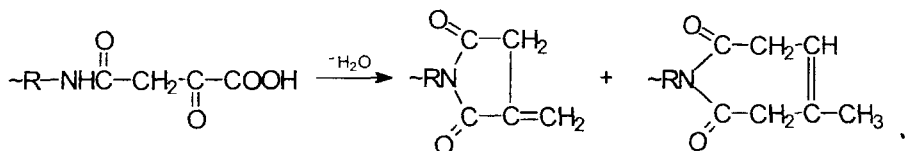
С целью прогнозирования условий структурирования ненасыщенных полимеров был выполнен термический анализ модельных соединений (ДСК 10°/мин, N<sub>2</sub>). Эндотермический пик фазового перехода первого рода наблюдается при 150°C, экзотермический пик с максимумом при 220°C соответствует полимеризации по С=С связям, что позволяет надеяться на снижение температуры переработки в сравнении с олигомерами на основе производных малеино-вой кислоты.

Для изучения процессов термического отверждения ПИА использовались: метод торсионного маятника, ДСК, озонирования при определении двойных связей.

Результаты термомеханического анализа полимеров в динамическом режиме, полученные методом торсионного маятника при скорости нагревания 2°/мин свидетельствуют, что в области, предшествующей интенсивному отверждению, происходит небольшое снижение условной жесткости ( $G_y$ ) при температурах 220-280°C. Необходимо отметить, что температура, при которой наблюдается снижение жесткости, соответствует температуре начала пластической деформации. Для всех полимеров после небольшого снижения условной жесткости характерно резкое ее увеличение в области 250-280°C, связанное с термическим структурированием по кратным связям и приводящее к образованию сшитых структур.

Исследование кинетики отверждения по расходу двойных связей методом озонолиза показывает, что в течение 1 часа при 250°C расходуется ≈90% двойных связей. Сравнительный анализ данных, полученных измерением гелефракций и методом озонирования свидетельствует, что момент полной утраты системой растворимости наступает раньше полного исчезновения двойных связей. Данные ДСК хорошо коррелируют с результатами озонирования, хотя по сравнению с последними, несколько завышены.

Необходимо отметить, что в процессе термического отверждения полимеров возможно не только полимеризация по кратным связям. Так, в ИК-спектре полимера после 2-х часовой термообработки при 250°C наряду с исчезновением поглощения С=С в области 3030-3040 и 940-960 см<sup>-1</sup>, появляются полосы при 1710-1715 и 1375-1385 см<sup>-1</sup>, характерные для СО имидного цикла и метильной группы, образование которых можно объяснить протеканием реакции циклизации с изомеризацией по концевым группам полиитаконамидов:



В безводной среде наблюдается преимущественное присоединение аминов по кратной связи с образованием производных аспаргиновой кислоты, в присутствии воды - аминолиз и образование амидов.

Возможное образование сукцинимидных циклов нельзя считать нежелательной реакцией, поскольку это может приводить к увеличению термостойкости конечного продукта.

В результате термической обработки линейных ПИА и ПАБИ были получены полимеры пространственного строения. В качестве общего метода их получения линейный, растворимый полимер нагревали в токе инертного газа 1–3 часа при 220°C и затем 1–2 часа в вакууме при 250–270°C. Это позволяет получать полимеры с максимальной степенью сшитости (контроль методом озонирования). После термообработки полимеры приобретают темно-коричневый цвет, не растворяются в органических растворителях и лишь частично (до 15% масс) в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В ИК-спектрах сшитых полимеров отсутствуют полосы поглощения в области 3080–3030 см<sup>-1</sup>, характерные для групп >C=CH<sub>2</sub>.

Согласно данным ДТГА температура начала разложения отвержденных полимеров на воздухе 350–480°C, в инертной атмосфере 390–580°C. Сравнительный анализ термостойких ПИА и ПАБИ различного строения свидетельствует, что полимеры, содержащие 1,4-замещенные бензольные циклы, как правило, превосходят по термостойкости полимеры с 1,2-замещенными ароматическими ядрами.

В изотермическом режиме на воздухе наиболее интенсивное разложение сшитых полимеров наблюдается при 425°C, а при 350°C полимеры теряют ~20% исходной массы в течение 50 ч. Образование трехмерной сетчатой структуры и уменьшение числа возможных конформаций обеспечивает термостойкость сшитых полимеров, сравнимую с показателями ароматических полибензимидазолов, несмотря на алифатические фрагменты макромолекулы.

Способность полимеров к эксплуатации в экстремальных условиях предполагает тест на огнестойкость. Значения кислородных индексов для некоторых синтезированных полимеров приведены в табл., в сравнении с известными термо- и огнестойкими полимерами. Из таблицы видно, что полученные полимеры относятся к группе трудносгораемых полимеров, так как их кислородный индекс достигает 40–46%, что значительно превышает принятый в стране показатель 26%.

Таблица 15. Кислородные индексы (КИ) полимеров

№	Полимер	КИ %
1.	полибензимидазол	42
2.	фенилон	28
3.	ПАБИ	40–46
4.	ПИА	36–38

На основе ПИА и ПАБИ методом прямого прессования при 200–250°C и удельном давлении 10–30 МПа получены ненаполненные пресс-изделия с хорошим комплексом физико-механических свойств. Полученные материалы имеют высокую твердость, сравнимую с показателями алюминиевых сплавов (250–600 МПа), и, как следствие, сравнительно низкую ударную вязкость. Разрушающее напряжение при изгибе полученных пресс-изделий сравнимо с показателями алифатических полиамидов (полиамид П66 ОСТ 6-06-369-74  $\sigma_{\text{и}} = 80$  МПа).

В процессе старения сшитых полимеров при 300°C на воздухе разрушающее напряжение при изгибе практически не снижается после 100 часов старения, что выгодно отличает их от промышленных полиамидов, для которых уже при 150°C происходит падение прочности на 75–80%.

Несмотря на то, что ПИА и ПАБИ являются типичными полярными полимерами, их диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  при 20°C равна  $\sim 2$ , что характерно для большинства неполярных полимеров. Последнее обстоятельство можно объяснить резким снижением ориентационной поляризации в электрическом поле вследствие поперечной сшивки макроцепей. Низкие значения  $\epsilon$  обуславливают характерные для большинства неполярных полимеров значения удельного объемного электрического сопротивления, значительно превышающего аналогичные показатели алифатических и ароматических полиамидов.

Таким образом, ненасыщенные ПИА и ПАБИ позволяют получать термостойкие, негорючие конструкционные материалы, выдерживающие умеренные механические нагрузки в широком температурном интервале и обладающие диэлектрическими свойствами, что дает возможность использовать эти полимеры как термостойкие, негорючие высококачественные низкочастотные диэлектрики.

## ВЫВОДЫ

1. На основании систематического изучения реакций синтеза азотсодержащих смешанных сформулирована концепция химии и технологии термостойких полимеров, сочетающих высокие эксплуатационные показатели и способность к переработке в изделия современными промышленными методами. Разработан ряд новых методов синтеза бензимидазолсодержащих полимеров и сополимеров с комплексом практически ценных свойств.
2. Методом пиролитической газовой хроматографии изучена термическая стабильность ряда азотсодержащих гетероциклических соединений, способных моделировать отдельные звенья и фрагменты макромолекулярной цепи полигетероариленов. Показано, что практическую термостойкость этих соединений следует оценивать по наличию газообразных продуктов, отвечающих за распад циклов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , углеводороды). Результаты сравнительной оценки исследованных гетероциклических соединений позволили наметить некоторые пути модификации полигетероариленов.
3. Впервые синтезированы смешанные полибензимидазолонафтоилен-бензимидазолы, содержащие в полимерной цепи различные карбо- и гетероциклы. Выявлены основные факторы, определяющие влияние химического строения мономеров и полимеров на процесс образования и свойства полигетероариленов.
4. Установлено, что в реакциях поликонденсации и миграционной сополимеризации соединений, содержащих заранее сформированные шестичленные имидные и бензимидазольные циклы, образуются разнообразные полибензимидазолимиды. Показано, что полибензимидазолимиды сочетают высокую термо- и теплостойкость с растворимостью в органических растворителях.
5. Впервые разработан новый, двухстадийный метод синтеза N-фенизамещенных полибензимидазолов окислительной циклополиконденсацией полиамидинов, полученных на основе ароматических диаминов и не используемых ранее имидоилхлоридов моно- и дикарбоновых кислот. Установлено, что окислительная циклополиконденсация полиамидинов сопровождается образованием промежуточных нитрониевых катионов, для которых характерна реакция электрофильного замещения в ароматическое ядро, сопровождающаяся изменением характера гибридизации атома углерода в реакционном центре, с последующим отрывом протона.
6. Методом низкотемпературной поликонденсации дихлорангидрида итаконной кислоты с ароматическими диаминами и диаминобензимидазолами впервые получены термореактивные полиитаконимиды и полиамидобензимидазолы, содержащие боковые ненасыщенные группировки. Установ-

лено, что в процессе термообработки низкоплавких линейных полимеров в результате радикальной полимеризации по двойным связям остатков итаконовой кислоты, а также взаимодействие амидных, концевых аминогрупп с группами  $>C=CH_2$  образуются сетчатые полимеры без выделения летучих веществ и с высокими тепло- и термостойкостью.

7. Осуществлен синтез мономеров, промежуточных и модельных соединений, необходимых для синтеза и исследования полимеров. При этом синтезирован ряд неизвестных ранее веществ и разработаны новые методы получения известных соединений с высоким выходом и высокой степенью чистоты.
8. Разработан высокоэффективный и удобный метод синтеза низкоплавких растворимых олигоаминоимидов с активными реакционными центрами, которые в процессе их переработки в изделия способны к образованию сшитых трехмерных структур с высокими термическими и механическими показателями. Материалы выпускаются по ТУ 6-05-231-219-80, ТУ 6-09-06-143-93. На основе полученных олигомеров разработаны литьевые пресс-материалы, работоспособные длительно (до 1000 часов) при температурах 220-250°C, промышленное производство которых организовано на КНПО "Карбрит".

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Коршак В.В., Изынеев А.А., Дорошенко Ю.Е., Могнонов Д.М. Полибензимидазолонафтоиленбензимидазолы // Докл.АН СССР. - 1971. -Т.198. - № 4. - С.841-843.
2. АС № 300487 СССР. Способ получения полибензимидазолонафто – иленимидазолов / Коршак В.В., Кузнецов А.М., Изынеев А.А., Дорошенко Ю.Е., Могнонов Д.М. 1972.
3. Коршак В.В., Дорошенко Ю.Е., Изынеев А.А., Могнонов Д.М., Кузьмичев А.Л. Термостойкие полимеры, содержащие в цепи бензимидазольные циклы // В трудах МХТИ “Химия и технология органических веществ и высокомолекулярных соединений”. Москва. - 1972. - Вып.LXX - С.175-177
4. АС № 335963 СССР\* Способ получения полибензимидазолов с повышенной растворимостью / Коршак В.В., Изынеев А.А., Дорошенко Ю.Е., Могнонов Д.М., Максимов А.Д. 1972.
5. АС № 337387 СССР. Способ получения полибензимидазолов / Коршак В.В., Изынеев А.А., Дорошенко Ю.Е., Могнонов Д.М., Кузнецов А.М., Слезко Г.Ф. 1972.

6. Коршак В.В., Дорошенко Ю.Е., Изынеев А.А., Могнонов Д.М. Синтез и исследование полибензимидазолонафтоиленбензимидазолов на основе 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты и ароматических тетрааминов /Высокомолек.соед. - 1972. - А14. - № 12 - С.2647-2652.
7. АС № 362006 СССР. Способ получения 4-фенилового эфира нафталевого ангидрида / Коршак В.В., Кузнецов А.М., Изынеев А.А., Дорошенко Ю.Е., Могнонов Д.М., Слезко Г.Ф. 1973.
8. Коршак В.В., Дорошенко Ю.Е., Изынеев А.А., Могнонов Д.М., Кузьмичев А.Н. Новые термостойкие полимеры на основе 4-карбфеноксинафталевого ангидрида и ароматических тетрааминов // Высокомолек.соед. - 1973. - А15. - № 11. - С.2436-2440.
9. Коршак В.В., Дорошенко Ю.Е., Изынеев А.А., Могнонов Д.М., Кузьмичев А.В., Верок М. Синтез и исследование полимеров на основе производных 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты и ароматических диаминов // Высокомолек.соед. - 1973. - Б15. - № 9 - С.691-694.
10. АС № 426504 СССР. Способ получения полиперронбензидазолов / Коршак В.В., Изынеев А.А., Могнонов Д.М., Мазуревский В.П., Кузнецов А.М., Слезко Г.Ф. 1974.
11. АС № 437401 СССР. Способ получения гетероциклических полимеров / Коршак В.В., Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Раднаева Л.Д., Дорошенко Ю.Е. 1974.
12. Коршак В.В., Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Раднаева Л.Д., Прокосова А.И. Полибензимидазолимиды // Докл. АН СССР. - 1974. - Т.219. - № 2. - С.353-356.
13. Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Дорошенко Ю.Е. К вопросу о закономерностях синтезе полибензимидазолонафтоиленбензимидазолов поликонденсацией в растворе полифосфорной кислоты и расплаве // Изв. СО АН СССР, серия химических наук. - 1974. - Вып.3. - С.100-104.
14. Коршак В.В., Дорошенко Ю.Е., Могнонов Д.М., Хомутов В.А., Изынеев А.А., Соренкова И.А. Термическая и термоокислительная деструкция некоторых гетероциклических полимеров // Высокомолек.соед. - 1974. -А16. - № 10. - С.2177-2182.
15. АС № 437751 СССР. Способ получения п-карбоксифенилимида 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты / Коршак В.В., Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Раднаева Л.Д., Кузнецов А.М., Слезко Г.Ф. 1975.
16. АС № 450801 СССР. Способ получения дикарбоновых кислот /Коршак В.В., Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Раднаева Л.Д. и др. 1975.
17. АС № 485134 СССР. Способ получения пленок на основе полибензимидазолов / Коршак В.В., Изынеев А.А., Черкасов М.В., Воробьев В.Д., Могнонов Д.М., Мазуревский В.П. 1975.

18. АС № 502912 СССР. Способ получения полибензимидазолимидов / Коршак В.В., Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Раднаева Л.Д. и др. 1975.
19. АС № 507592 СССР. Способ получения азотсодержащих полиарилентетрациклов / Коршак В.В., Изынеев А.А., Могнонов Д.М., Черкасов М.В., Черский И.И. и др. 1976.
20. Изынеев А.А., Могнонов Д.М., Батоцыренова А.И., Коршак В.В. Синтез и исследование новых полибензимидазолимидов // Докл. АН СССР. - 1976. - Т.231. - № 4. - С.929-932.
21. Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Танганов Б.Б., Батлаев К.Е., Прокозова А.И. Конденсация 4-карбоксинафталевого ангидрида с ароматическими диаминами // Изв. СО АН СССР, серия химических наук. - 1976. - Вып.5. - № 12. - С.161-163.
22. АС № 520377 СССР. Способ получения азотсодержащих полиарилентетрациклов / Коршак В.В., Черкасов М.В., Изынеев А.А., Черский И.И., Могнонов Д.М., Мазуревский В.П. 1976.
23. АС № 531818 СССР. Способ получения гетероциклических полимеров / Коршак В.В., Изынеев А.А., Могнонов Д.М., Черский И.И., Прокозова А.И. 1976.
24. Филатов И.С., Могнонов Д.М., Вагин В.В., Изынеев А.А. Пути создания новых полимерных материалов для холодного климата на основе полибензимидазолов // В сб. "Конструкционные полимеры при низких температурах", Якутск. - 1976. - С.23-34.
25. АС № 531820 СССР. Способ получения азотсодержащих гетероциклических полимеров / Коршак В.В., Могнонов Д.М., Черкасов М.В. и др. 1976.
26. АС № 556156 СССР. Способ получения полигетероариленов / Коршак В.В., Изынеев А.А., Бекасова М.И., Вагин В.В., Могнонов Д.М. и др. 1977.
27. АС № 585166 СССР. 4-(м-карбоксифенилокси)-нафталевый ангидрид для синтеза растворимого термостойкого полимера – полибензимидазолонифтоиленимидазола / Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Батоцыренова А.И., Судьбина И.А. и др. 1977.
28. АС № 597210 СССР\*. Способ получения реактопластов / Изынеев А.А., Вагин В.В., Могнонов Д.М., Ерж Б.В., Егоров А.М. 1977.
29. АС № 598897 СССР. 4-(карбоксифенилсульфон)нафталевый ангидрид, как полупродукт при синтезе термостойких азотсодержащих гетероциклических полимеров и способ его получения / Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Прокозова А.И., Судьбина И.А., Батлаев К.Е., Шумакова С.О. 1978.
30. Алдарова Н.Ш., Танганов Б.Б., Могнонов Д.М., Батлаев К.Е., Изынеев А.А. Определение термодинамических констант диссоциации окси-бис[N(4-фенилен)-4'-(карбокси)-нафталимида] в среде диметилформамида // Журнал физ. Химии. - 1978 (Деп.в ВИНТИ, № 3511-77).



31. Могнонов Д.М., Прокосова А.И., Шумакова С.О. Синтез и исследование полибензимидазолимидов поликонденсацией в растворе полифосфорной кислоты // Библиографический указатель ВИНТИ "Депонированные рукописи". – 1978. - № 9. - б/о 502 (ДСП № 1348-78).
32. Могнонов Д.М., Хомутов В.А., Дорошенко Ю.Е., Изынцев А.А. Исследование термостойкости некоторых гетероциклических соединений // Изв.СО АН СССР, серия химических наук. – 1978. - вып.2. - № 4. - С.124-127.
33. АС № 732294 СССР. Способ получения полибензимидазолов / Черкасов М.В., Изынцев А.А., Воробьев В.Д., Могнонов Д.М., Мазуревский В.П. 1980.
34. АС № 732295 СССР. Способ получения полибензимидазолонафто- илен-бензимидазолов / Могнонов Д.М., Батоцыренова А.И., Изынцев А.А., Батлаев К.Е., Етонова Е.М. 1980.
35. АС № 759544 СССР. Способ получения форполимеров / Изынцев А.А., Егоров А.М., Могнонов Д.М., Ерж Б.В. и др. 1980.
36. Коршак В.В., Могнонов Д.М., Танганов Б.Б., Батоцыренова А.И., Никитеев В.В., Изынцев А.А. Синтез и исследование полибензимидазолимидов на основе диимидодикарбоновых кислот // Высокомолек.соед. - 1980. - Ф.22. - № 6. - С.1209-1216.
37. АС № 769887 СССР. Способ переработки политетрафторэтилена / Изынцев А.А., Могнонов Д.М., Корнопольцев К.В. и др., 1980.
38. АС № 879985 СССР. Способ получения термоотверждаемых полимеров / Могнонов Д.М., Никитеев В.В., Вагина В.В., Изынцев А.А. и др. 1981.
39. АС № 867667 СССР. Способ модификации поверхности политетра- фторэтилена / Коршак В.В., Корнопольцев К.В., Дорошенко Ю.Е., Изынцев А.А., Могнонов Д.М., 1981.
40. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Никитеев В.В., Ерж Б.В., Изынцев А.А. Синтез N,N'-бис-малеимидов // Изв.СО АН СССР, серия химических наук. - 1982. - Вып.2. - С.120-122.
41. АС № 969008 СССР. Способ получения реактопластов / Изынцев А.А., Вагин В.В., Могнонов Д.М., Ерж Б.В. и др. 1982.
42. Танганов Б.Б., Шулунова К.И., Батлаев К.Е., Могнонов Д.М., Изынцев А.А. Определение констант диссоциации диаминов в среде кетонов / Библиографический указатель ВИНТИ. - 1982. - № 9. - С.101 (ДЕП 645 хп-Д82).
43. Санжижапов Д.Б., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Эрдынеев Н.С. Селективность реакции ацилирования N-фенилмалеимида // Изв. АН СССР, Сер.хим. - 1983. - № 7. - С.1685.
44. АС № 1016321 СССР. Способ получения пленочных материалов на основе ароматического полибензимидазола / Могнонов Д.М., Батлаев К.Е., Ерж Б.В., Изынцев А.А. 1983.

45. АС № 1046254 СССР. Способ получения полибензимидазолов / Филатова В.Я., Изынеев А.А., Володарский Л.Б., Мазуревский В.П., Могнонов Д.М. и др. 1983.
46. АС № 1104838 СССР\*. Способ получения полибензимидазолов / Изынеев А.А., Филатова В.Я., Мазуревский В.В., Могнонов Д.М. и др. 1984.
47. Санжижапов Д.Б., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Раднаева Л.Д., Эрдынеев Н.С. Взаимодействие ацилхлоридов с N-фенилмалеимидами малеиновой и итаконовой кислот // Изв. СО АН СССР, серия химических наук. — 1984. - Вып.4. - С.118-120.
48. Могнонов Д.М., Батоцыренова А.И., Раднаева Л.Д., Изынеев А.А., Етонова Е.М. Синтез, исследование ангидридов трикарбоновых кислот // Изв. СО АН СССР, серия химических наук. - 1984. - Вып.3. - № 8. - С.102-104.
49. АС № 1148319 СССР\*. Способ получения лестничного полибензимидазонафтаоилбензимидазола / Батлаев К.Е., Хмельницкий А.Г., Могнонов Д.М., Ахметова И.Е., Изынеев А.А., Пинчук И.Н. 1984.
50. Mogonov D.M., Varga J., Radnaeva L.D., Erzsh B.V., Tsyrennimaev V.Z. Addition of phenol and benzimidazole to the double bond of N-phenylmaleimide // Periodica Polytechnica, Chemical. Engineering. — 1985. - V.29. - № 3. - P.147-152.
51. Mogonov D.M., Varga J., Batotsyrenova A.I., Samsonova V.G., Izyneev A.A. Etude de la decomposition thermique des polyheteroarylenes // J. Thermal Analysis. — 1985. - V.30. - P. 1053-1062.
52. Korshak V.V., Mogonov D.M., Izyneev A.A., Doroshenko Yu. E., Thermally stable polymers from 1,4,5-naphthalenetetracarboxylic acid and aromatic tetraamines // J. Polym. Sci. Polymer chemistry Edition. — 1985. - V.23. - P. 595-603.
53. АС № 1159312 СССР\*. Полиамидобензимидазолы в качестве термостойких полимеров / Коршак В.В., Дорошенко Ю.Е., Никитеев В.В., Изынеев А.А., Могнонов Д.М., Зибельников И.С. 1985.
54. АС № 1210433 СССР\*. Полиитаконамиды в качестве термостойких полимеров / Коршак В.В., Дорошенко Ю.Е., Никитеев В.В., Могнонов Д.М. 1985.
55. Могнонов Д.М., Батоцыренова А.И., Раднаева Л.Д., Етонова Е.М. Синтези и исследование азотсодержащих полигетероариленов на основе ангидридов трикарбоновых кислот // В сб. "Поликонденсационные процессы и полимеры". Нальчик. - 1985. - С.66-72.
56. АС № 1216960 СССР\*. Производные бисмалеинида в качестве мономеров для синтеза растворимых термостойких полимеров / Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Санжижапов Д.Б., Эрдынеев Н.С., Батлаев К.Е., Изынеев А.А. 1985.

57. Танганов Б.Б., Батлаев К.Е., Изынеев А.А., Могнонов Д.М. Исследование кислотно-основных свойств тетрааминов в неводных средах // Журнал физической химии. – 1986. - Т.60. - Вып.2. - С.451-453.
58. АС № 1231849 СССР\*. Полибензимидазолы в качестве термостойких связующих / Изынеев А.А., Самсонова В.Г., Хмельницкий А.Г., Могнонов Д.М. и др. 1986.
59. АС № 1242492 СССР. Способ получения полибензимидазолов / Коршак В.В., Изынеев А.А., Мазуревский В.П., Могнонов Д.М. и др. 1986.
60. АС № 1249032 СССР. Способ ингибирования радикальной полимеризации полибисмалеинимидов / Мохосоев М.В., Могнонов Д.М., Пинчук И.Н., Хахинов В.В. и др. 1986.
61. АС № 1290681 СССР\*. Производные дибензимидазолов в качестве мономеров для синтеза растворимых термостойких полимеров / Коршак В.В., Изынеев А.А., Санжижапов Д.Б., Могнонов Д.М., Эрдынеев Н.С. и др. 1986.
62. АС № 1372909 СССР\*. Способ получения термостойких реактопластов / Могнонов Д.М., Санжижапов Д.Б., Раднаева Л.Д., Изынеев А.А. и др. 1987.
63. АС № 1401878 СССР\*. Способ получения антифрикционных изделий / Изынеев А.А., Роднин Н.П., Могнонов Д.М., Рогов В.Е., Корнопольцев Н.В., Черский И.Н. и др. 1988.
64. АС № 1415752 СССР\*. Термостойкая антифрикционная композиция / Изынеев А.А., Паршин Н.П., Могнонов Д.М., Рогов В.Е. и др. 1986.
65. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Базарон Л.У., Ерж Б.В. Синтез и исследование новых полиаспарагинимидов // Высокомолек.соед. – 1987. -Б.28. - № 1. - С.26-29.
66. Khakhinov V.V., Mogonov D.M., Tumurova L.V., Bazaron L.U., Mokhosoev M.V. Thermal investigation of polybismaleimide polymerization // J.Thermal Analysis. – 1988. - V.34. - P.99-103.
67. Хахинов В.В., Могнонов Д.М., Тумурова Л.В., Ерж Б.В., Мохосоев М.В. Ингибирование термической полимеризации гетерополисоединениями //Журнал прикладной химии. - 1988. - № 10. - С.2368-2370.
68. Танганов Б.Б., Никитеев В.В., Могнонов Д.М., Дорошенко Ю.Е., Изынеев А.А. Уравнение множественной регрессии при выборе растворителя для поликонденсации // Изв.СО АН СССР, серия химических наук. – 1988. - Вып.6. - № 19. - С.105-107.
69. Хахинов В.В., Могнонов Д.М., Тумурова Л.В., Базарон Л.У., Мохосоев М.В. Ингибирование полимеризации поли-бис-малеимидов гетерополисоединениями // Изв.СО АН СССР, серия химических наук. - 1988. - Вып.1. - С.44-47.

70. Radnaeva L.D., Mogonov D.M., Batotsyrenova A.I., Izyneev A.A., Erzsh B.V., Varga J. Synthesis and investigation of poly(benzimidazoleimides) // *Acta polymerica*. – 1988. - V.39. - N 8. - P.437-440.
71. Батоцыренова А.И., Раднаева Л.Д., Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Ерж Б.В., Юнников В.В. Синтез и исследование полибензимидазолимов // *Высокомолек.соед.* – 1990. - А32. - № 2. - С.433-438.
72. Никитеев В.В., Дорошенко Ю.Е., Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Урман Я.Г. Термостойкие ненасыщенные полиамиды // *Сибирский химический журнал*. – 1991. - Вып.3. - С.112-115.
73. Могнонов Д.М., Боровик В.П., Раднаева Л.Д., Ботоева С.О., Шкурко О.П., Изынеев А.А. Синтез пиримидинсодержащих N,N'-бис-малеимидов // *Сибирский химический журнал*. – 1991. - Вып.4. - С.99-101.
74. АС № 1728800 СССР. Способ количественного определения дибензиминов и дианилинов карбоновых кислот / Батлаев К.Е., Шулунова К.Н., Изынеев А.А., Могнонов Д.М., Танганов Б.Б. 1991.
75. АС № 1781254 СССР. Полимерная композиция / Барнаков Ч.Н., Могнонов Д.М., Никитеев В.В., Хахинов В.В., Сент-Аблаева С.К., 1992.
76. Могнонов Д.М., Батлаев К.Е., Изынеев А.А. Полимеризация поли-бис-малеимида на матрице линейного полибензимидазола // *Высокомолек.соед.* – 1993. - Т.35. - № 4.-С.177-179.
77. Mogonov D.M., Batlaev K.E., Izyneev A.A. Polymerisation of oligobis-maleimide on the matrix of linear polybenzimidazole // *Polyimide highlights*. – 1993. - V.1. - № 7. - P.27-30.
78. Могнонов Д.М., Самсонова В.Г., Хахинов В.В., Пинчук И.Н. Термическая стабилизация полибензимидазолов высокодисперсными частицами железа // *Высокомолек.соед.* – 1997. - Б.39. - № 7. - С.1250- 1252.
79. Никитеев В.В., Могнонов Д.М., Дорошенко Ю.Е., Хахинов В.В. Новые ненасыщенные полиамидобензимидазолы // *Высокомолек. соед.*-1998- А.40. - № 2. - С.241-246.
80. Могнонов Д.М., Ханхасаева С.Ц., Хахинов В.В., Базарон Л.У., Шойжилова Л.В. Ингибирование полимеризации полибисмалеимидов в диметилсульфоксиде // *Журнал прикладной химии*. – 1998. - Вып.11. - С.1925-1927.
81. Могнонов Д.М., Хахинов В.В. Полигетероарилены на основе ангидридов трикарбоновых кислот // *Журнал прикладной химии*. – 1988. - Вып.4. - С.641-645.
82. Тоневицкий Ю.В., Могнонов Д.М., Санжижапов Д.Б., Мазуревская Ж.П., Токтонов А.В. 1,2-дифенилбензимидазол // *Известия Академии наук, серия химическая*. - 1999. - № 3. - С.626-627.
83. Патент № 1778116 от 12.07.1999. Способ получения термореактивных смол. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Трофимов Б.А., Недоля И.А. и др.

84. Патент РФ № 97109790 от 10.09.99. Способ получения термостойких полимеров. Могнонов Д.М., Фарион И.А., Хахинов В.В., Ленская Е.В., Туши-ин О.В.
85. Фарион И.А., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Дорошенко Ю.Е. Синтез и исследование полибензотриазолимидов // Высокомолек.соед. – 2000. – А.42. – № 5. – С.734-739.
86. Тоневицкий Ю.В., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Самсонова В.Г., Ботоева С.О. Синтез и исследование N-фенилзамещенных полибензимидазолов // Высокомолек.соед. – 2000. – А.42. – № 6. – С.945-949.
87. Могнонов Д.М., Мазуревская Ж.П., Ульзетуева И.Д., Изынеев А.А. Активированная поликонденсация при синтезе полиамидо- бензимидазолов // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т.73. – Вып.6. – С.1003-1007.
88. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Дорошенко Ю.Е., Табинаева Ф.Э. Высокопрочные, термостойкие композиционные пресс-материалы на основе полибисмалеимидной смолы. // Пласт.массы. – 2000. – № 6. – С.43-46.
89. Хахинов В.В., Мазуревская Ж.П., Могнонов Д.М., Ильина О.В. Термостойкость полиамидобензимидазолов // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74. – Вып.4. – С.649-652.
90. Патент РФ № 2170667 от 20.07.2001. Способ легирования поверхности трения политетрафторэтилена полигетероариленами. Могнонов Д.М., Корнопольцев Н.В., Рогов В.Е., Ленская Е.В., Максанова Л.А.
91. Токтонов А.В., Могнонов Д.М., Танганов Б.Б., Мазуревская Ж.П., Ботоева С.О. Исследование влияния полимерных растворителей на бис-имидоилхлориды в реакции полиамидинообразования // VIII Международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" : Иваново. Материалы Международной конференции 8-11 октября 2001 г. - Иваново, 2001. - С. 277-278.
92. Калинина Ф.Э., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Васнев В.А. Чередующиеся сополимеры винилглицидолового эфира этиленгликоля и имидов. // Высокомолек. соед. – 2002. – А44. – №3. – С. 401-406.
93. Фарион И.А., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Дорошенко Ю. Е. Полигетероарилены на основе бисмалеимидов и 2,2'-бис-бензимидазолов, синтезируемых через дихлоргидраты бис-о-аминоанилидов дикарбоновых кислот. // Высокомолек. соед. – 2002. – Б44. – №3. – С. 516-519.

\* Без права публикации в открытой печати.





Подписано в печать: 20.03.2002  
Формат 60 X 84 1/16.  
Бумага офсетная. Объем 3 печ. л.  
Тираж 100. Заказ №37

Отпечатано в типографии  
Издательства БНЦ СО РАН,  
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6